THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Claude SOULA

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

Étude cinétique de la condensation diénique de l'isoprène avec le nitrile acrylique et l'acrylate de méthyle

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 novembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE..... *Président*
B. SCHAAL ..... } *Examinateurs*
M. F. COUSSEMANT .. }

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546821_0035

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Claude SOULA

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. P. M.

Première thèse

Étude cinétique de la condensation diénique de l'isoprène avec le nitrile acrylique et l'acrylate de méthyle

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 30 novembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs P. LAFFITTE..... *Président*
B. SCHAAL ..... } *Examinateurs*
M. F. COUSSEMANT .. }

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY

GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique E. N. S.
CARTAN	T	Mathématiques E. N. S.
LAFFITTE	T	Chimie générale
N...	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique E. N. S.
EPHRUSSI	T	Génétique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique CPEM
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T	Embryologie
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
TRILLAT		Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
J. P. MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
BRELOT	T	Analyse supérieure
EICHHORN	T	Botanique
BENARD	T	Chimie appliquée
DUGUE	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie comparée
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Techniques mathématiques de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique M. G. P.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques M. P. C.
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
NORMANT	T	Synthèse organique
YVON	T	Théories physiques
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité
VILLE	T	Econométrie
FREYMANN	T	Recherches physiques
ROLLET	T	Chimie minérale
Mlle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques II E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et mécanique
FRANC		Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN	T	Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
CABANNES	T	Mécanique théorique
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET	T	Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON	T	Biologie animale
OLIVIER	T	Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (E. N. S. Jeunes filles)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité
BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES	T	Chimie appliquée
DUBERT		Biochimie
NOZIERES	T	Physique fondamentale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF	T	Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE	T	Electronique E. S. E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
BALKANSKI		Physique M. P. C. 1
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT		Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT		Chimie SPCN
BLAQUIERE		Automatique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONINSKY		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD	T	Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE	T	Chimie MPC
BOK		Physique fondamentale
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie cellulaire
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
Mlle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
TAVERNIER		Physique PC
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Electricité
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M. G. P.
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER	T	Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Minéralogie et cristallographie
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale
BERGER	T	Géométrie supérieure
Mlle LIBERMANN	T	Mathématiques
DEDONDER	T	Biologie cellulaire
DUFOUR	T	Electronique I. U. T.
SCHAAL		Chimie CPEM
BAUCHOT		Anatomie comparée
LANCE		BV CPEM
GIRAUD		Botanique E. N. S.
HULIN		Physique PC
VIGIER		Génétique
GUERN		Biologie végétale
SLODZIAN		Physique CPEM
LACOMBE		Logique mathématique
TAVLITZKI		Biologie cellulaire
ARVIEU		Physique CPEM
TAXI		B. A. CPEM
COLLENOT		B. A. CPEM
BASSELIER		Chimie propédeutique
BADOUAL		Electronique I. U. T.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée

LE SECRETAIRE GENERAL : R. POULLAIN

UNIV. LEIDEN BIBL.

A MES PARENTS

J'exprime à Monsieur le Professeur LAFFITTE toute ma gratitude pour avoir accepté la responsabilité de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Messieurs les Professeurs LAFFITTE et SCHAAL qui ont accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je tiens à exprimer particulièrement toute ma reconnaissance et mes remerciements à MM. COUSSEMANT, HELLIN et LUMBROSO pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche, pour les conseils nombreux qu'ils m'ont donnés et pour la part active qu'ils ont prise à l'élaboration de cette thèse.

Je remercie M. DRONGARD pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans le cadre de son travail personnel à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs.

Je remercie également les ingénieurs et les techniciens du laboratoire ainsi que mes camarades de thèse dont les suggestions et la sympathie m'ont été d'un grand secours.

J'exprime enfin ma reconnaissance à l'Institut Français du Pétrole qui m'a accordé une bourse d'études et mis à ma disposition les moyens nécessaires à la préparation de cette thèse.

- TABLE DES MATIERES -

Pages

INTRODUCTION

1 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 2

2 - METHODE EXPERIMENTALE 3

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA REACTION THERMIQUE 5

3-1. Détermination de la loi de vitesse et des constantes cinétiques en milieu concentré 5

3-11. Ordres partiels 5
3-12. Ordre global 6

3-2. Détermination des constantes cinétiques en milieu solvant 9

3-21. Réaction dans le benzonitrile 9
3-22. Réaction dans la pyridine 10

3-3. Influence du solvant 11

3-4. Extension de l'étude au système isoprène-acrylate de méthyle 13

3-5. Proportions d'isomères dans l'adduit 15

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA REACTION CATALYTIQUE 16

4-1. Recherche de catalyseurs pour le système isoprène-acrylonitrile .. 16

4-11. Essais d'investigation 16
4-12. Sélectivité de la transformation 17

4-2. Etude cinétique préliminaire 18

4-21. Ordre par rapport à l'isoprène et au chlorure d'aluminium .. 18
4-22. Influence de la température 19
4-23. Influence de l'eau 20
4-24. Précisions supplémentaires sur la cinétique apparente de la réaction 22
4-25. Influence de l'adduit sur la vitesse de réaction 24

...

Pages

4-3. Etude cinétique de la réaction dans le domaine où elle apparaît le plus complexe 26

4-4. Mise en évidence directe de la formation d'un complexe entre le chlorure d'aluminium et le méthylcyanocyclohexène 27

4-5. Influence du chlorure d'aluminium sur le rapport des isomères para et méta dans l'adduit 28

4-6. Extension de l'étude à la catalyse par le tétrachlorure de titane 30

4-7. Extension de l'étude au système isoprène-acrylate de méthyle, en présence de chlorure d'aluminium 32

5 - DISCUSSION DES RESULTATS 35

5-1. Interprétation des résultats cinétiques de la réaction catalytique 36

5-11. Interprétation des résultats cinétiques préliminaires . 36

5-12. Equation de vitesse de la condensation diénique isoprène-acrylonitrile catalysée par le chlorure d'aluminium .. 37

5-2. Comparaison entre les différents systèmes catalytiques 41

5-3. Répartition des isomères dans l'adduit 42

PARTIE EXPERIMENTALE 44

Réactifs et solvants 44

Préparation des solutions 44

Méthodes de dosage 45

Méthode dilatométrique 45

Méthode chromatographique 46

Méthode chimique 47

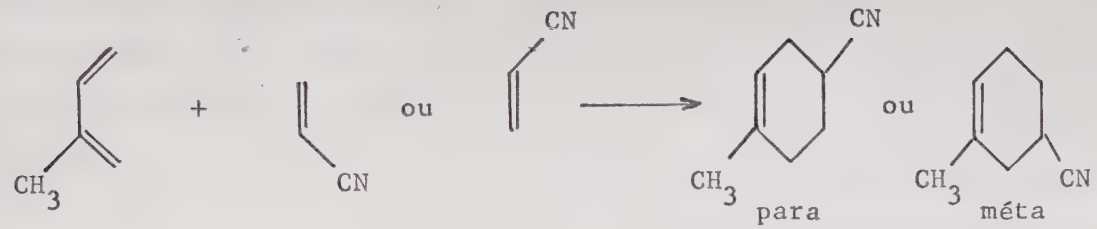
Méthode cryoscopique 47

Calcul des constantes de vitesse k_2 et k'_2/n 47

BIBLIOGRAPHIE 49

INTRODUCTION -

Avec l'avènement prévisible de l'isoprène comme produit industriel de gros tonnage, la condensation diénique avec l'acrylonitrile présente en matière d'application l'intérêt potentiel de fournir les méthyl-1 cyano-4 ou 5 cyclohexènes :



et de constituer ainsi une voie d'accès à des dérivés difonctionnels en méta ou para dans la série du cyclohexane ou du benzène. Par ailleurs, si la réaction a déjà été examinée dans ce cas particulier parmi beaucoup d'autres, sur le plan de la chimie descriptive, elle ne paraît pas avoir fait l'objet d'études cinétiques.

Sur le plan fondamental on suppose actuellement que la réaction se réalise par un transfert électronique continu et circulaire avec passage par un complexe intermédiaire cyclique.

Le but du présent travail était de rechercher des systèmes catalytiques susceptibles d'activer notablement la condensation. On savait à ce propos que le processus catalytique éventuel apparaîtrait en tout état de cause sur un fond de réaction thermique dont il convenait au préalable de déterminer la cinétique. On se propose par conséquent, après un rappel des données de la littérature et une description succincte des méthodes expérimentales, d'exposer les résultats des études cinétiques de la réaction activée thermiquement et catalytiquement.

En outre, la réaction conduisant dans le cas d'un diène asymétrique à des isomères dénommés méta et para, on sera conduit à examiner l'influence de la température et du catalyseur sur les proportions de ces isomères dans l'adduit. L'étude a enfin été étendue à la condensation entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle.

I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

La réaction générale d'addition des oléfines aux dioléfines conjuguées est connue depuis le début du siècle et a été le sujet, entre 1925 et 1928 particulièrement, de nombreuses publications de DIELS, ALDER (1) et de leur équipe. Par la suite, une foule de systèmes de ce type ou similaires ont été étudiés et il n'est pas possible d'en résumer ici les conclusions qui, au surplus, ont fait l'objet de diverses mises au point (2)(3).

En ce qui concerne la cinétique, il faut mentionner une étude en phase vapeur avec différents couples de réactifs, par KISTIAKOWSKI et coll. (4)(5) et un certain nombre de publications de WASSERMANN (6 à 9) visant en outre à mettre en évidence des effets de solvant et de catalyse acide. Récemment, d'autres études cinétiques ont porté plus spécialement sur l'anhydride maléique et de nombreux diènes (10)(11). Pour le système isoprène-acrylonitrile, seules sont à signaler deux études surtout descriptives de PETROV (12) et de ALDER et VOGT (13) ces deux derniers auteurs ayant également étudié l'acrylate de méthyle comme philodiène.

En ce qui concerne plus particulièrement l'étude catalytique, nous avons déjà cité WASSERMANN (9) qui, pour des réactions du même type, a examiné un grand nombre de catalyseurs éventuels. Parmi ceux-ci, quelques uns ont manifesté une action nette et il s'agit spécialement de la triméthylamine et des acides acétique, monochloracétique et trichloracétique. Depuis, YATES et EATON (14) ont établi que le chlorure d'aluminium permet d'activer la condensation diénique d'un certain nombre de systèmes dont le philodiène comporte deux groupements

carbonyles. Puis ROBINSON et FRAY (15)(16) ont montré que d'autres acides de LEWIS pouvaient être utilisés pour accélérer la réaction de DIELS-ALDER lorsque le philodiène comporte un seul de ces groupements. Enfin, très récemment, INUKAI et KASAI (17) ont publié sur le même sujet des résultats relatifs à des systèmes diéniques impliquant les dérivés de l'acide acrylique comme philodiène.

Comme on l'a précisé dans l'introduction, la condensation diénique de l'isoprène avec un dérivé acrylique est susceptible de fournir deux isomères. Cet aspect de la synthèse diénique a fait l'objet de divers travaux, ceux d'ALDER et STEIN (18), par exemple, qui ont énoncé les premières règles empiriques à ce sujet et ceux, plus récents, de PETROV et SOPOV (19). Plus spécifiquement, ALDER et VOGT (13) ont étudié le système isoprène-acrylate de méthyle et montré que la réaction favorise l'isomère para. La question a été reprise par NAZAROV, TITOV et coll. (20)(21) qui ont trouvé une variation importante du rapport para/méta en fonction de la température, tandis que HENNIS (22) arrive à la conclusion contraire. Enfin, dans le domaine de la réaction catalytique, LUTZ et BAILEY (23) ont très récemment montré qu'en présence du catalyseur $SnCl_4$, 5 H_2O les couples isoprène-acroléine et isoprène-méthylvinylacétone donnent presque exclusivement le dérivé para.

2 - METHODE EXPERIMENTALE.

Les températures auxquelles la réaction entre l'isoprène et l'acrylonitrile ou l'acrylate de méthyle a lieu avec des vitesses normalement mesurables, se situent entre 0 et 90°C pour la réaction catalytique et entre 90 et 150°C pour la réaction thermique; en raison de la volatilité des réactifs (isoprène Eb = 34°C, acrylonitrile Eb = 78°C, acrylate de méthyle Eb = 80,5°C) il convenait donc, pour effectuer la réaction en phase liquide, d'opérer en appareil scellé.

Pour suivre l'évolution du système, trois méthodes ont été utilisées la dilatométrie, le dosage chimique de l'acrylonitrile et le dosage

chromatographique de l'acrylonitrile et de l'acrylate de méthyle sur des échantillons. La méthode dilatométrique s'imposait en raison de la faible densité des réactifs (isoprène : 0,680, acrylonitrile : 0,797 à 20°C) comparée à celle du produit principal (méthyl-1 cyano-4 ou 5-cyclohexène : $d_{20} = 0,935$) et du fait que les réactions secondaires sont négligeables. Ce dernier point a été vérifié par des analyses chromatographiques qui ne décèlent d'autre produit que celui de synthèse diénique et laissent apparaître un rendement au moins égal à 95 %.

L'adjonction en quantité variable de méthylcyanocyclohexène à un mélange équimolaire d'isoprène et d'acrylonitrile a permis de constater l'additivité des volumes, ce qui conduira à quelques simplifications dans l'exploitation des mesures.

Les premiers essais ont été effectués dans des tubes scellés dont le contenu, après un certain temps de séjour à la température de réaction, était soumis à une mesure de densité. Cette manière de procéder a le défaut d'être longue et de ne donner que peu de valeurs expérimentales par essai. Elle a été rapidement remplacée par une méthode dilatométrique directe en appareil scellé, comme précisé dans la partie expérimentale.

Lorsque le milieu réactionnel est très riche en isoprène, la pression croît excessivement avec la température et il a fallu, dans ce cas, revenir à la technique des tubes scellés de faible diamètre. On a utilisé alors une méthode de dosage chimique de l'acrylonitrile et plus précisément de la double liaison en α du groupe nitrile par le sulfite de sodium, tandis que l'acrylate de méthyle a été dosé par chromatographie en phase vapeur (partie expérimentale).

Pour enrayer toute tendance à la polymérisation radicalaire, on a opéré constamment en présence de petites quantités d'hydroquinone (0,004 à 0,5 %) ou de p.tert.butylcatéchol.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA REACTION THERMIQUE.

3-1. Détermination de la loi de vitesse et des constantes cinétiques en milieu concentré.

3-11. Ordres partiels.

Pour déterminer l'ordre partiel par rapport à l'isoprène, on l'a mis en oeuvre à raison de 1,5 mole par litre environ dans le nitrile acrylique, ce dernier servant de solvant, à la concentration de 13 moles par litre approximativement, à 20°C. La courbe dilatométrique donnée comme exemple dans la partie expérimentale (figure 9) laisse voir immédiatement que l'ordre par rapport au réactif en défaut, l'isoprène, est égal à un.

On confirme et précise la conclusion précédente en appliquant la méthode de GUGGENHEIM (24) aux lectures de la hauteur h du liquide dans le capillaire du dilatomètre :

$$k_1 t = -2{,}303 \log (h_t - h_{t+\Delta t}) + \text{constante} \qquad [1]$$

Δt étant un intervalle de temps fixe, de l'ordre du temps de demi-réaction au moins. La représentation graphique du logarithme du second membre en fonction du temps est une droite jusqu'à environ 95 % d'avancement. La constante de vitesse d'ordre un par rapport à l'isoprène est égale à $23{,}5.10^{-3}$ mn^{-1} à la température de 120°C.

De manière analogue, on a déterminé l'ordre par rapport à l'acrylonitrile mis en oeuvre en défaut dans l'isoprène. On a opéré alors en tubes scellés et suivi la consommation de l'acrylonitrile par dosage au sulfite, à partir d'une concentration initiale de 0,9 mole par litre à 20°C (isoprène : 9,1 moles par litre). Les résultats s'accordent avec l'ordre un jusqu'à des avancements de 90 % environ, avec une constante de vitesse de $7{,}8.10^{-3}$ et $2{,}5.10^{-3}$ mn^{-1} respectivement à 120 et 100°C. Dans cette série d'essais, il faut tenir compte de la possibilité qu'a l'isoprène de se dimériser. Le problème a été examiné à propos de la réaction avec l'acrylate de méthyle, comme on le verra plus bas, et la dimérisation est sans conséquence, à l'égard de la constante de vitesse de la condensation diénique.

3-12. Ordre global.

Pour déterminer l'ordre global de la réaction, on a mis en oeuvre le mélange équimolaire d'isoprène et d'acrylonitrile, dont on a suivi l'évolution par dilatométrie. Les résultats obtenus à 120°C sont représentés dans la figure 1.

La réaction se faisant avec changement de volume, on a d'abord cherché à vérifier si les résultats expérimentaux s'accordent avec un ordre deux global, selon l'équation :

$$-\frac{1}{V}\frac{dn}{dt} = k\left(\frac{n}{V}\right)^2 \qquad [2]$$

où V et n représentent respectivement le volume du mélange et le nombre de moles de chacun des coréactifs à l'instant t quelconque après le début de la réaction.

Le volume du mélange étant additif par rapport à ceux des constituant en bonne approximation, on écrit qu'il varie linéairement avec l'avancement de la réaction :

$$V = V_o (1 - \alpha x) \qquad [3]$$

α étant un coefficient de contraction et x l'avancement, égal à $1 - n/n_o$, soit encore :

$$n = n_o (1 - x) \qquad [4]$$

En portant les expressions du volume V et du nombre de molécules dans l'équation [2], on obtient une nouvelle équation de la seule variable x dont l'intégration, compte tenu que $x = 0$ pour $t = 0$ donne :

$$k\frac{n_o}{V_o} t = (1 - \alpha)\frac{x}{1 - x} - \alpha \ln (1 - \alpha x) \qquad [5]$$

Pour l'application numérique, n_o et V_o sont fixés par la composition initiale du mélange réactionnel utilisé, le second étant déterminé à la température de l'expérience, et on calcule x à partir des hauteurs lues dans le dilatomètre :

$$x = \frac{h_o - h_t}{h_o - h_\infty} \qquad [6]$$

En raison de l'idéalité du mélange quant au volume, on calcule

immédiatement le coefficient de contraction à partir des volumes molaires $\mathcal{V}_M$, $\mathcal{V}'_M$ et $\mathcal{V}''_M$ de l'isoprène, de l'acrylonitrile et du méthylcyanocyclohexène à la température de 120°C :

$$\alpha = \frac{\mathcal{V}_M + \mathcal{V}'_M - \mathcal{V}''_M}{\mathcal{V}_M + \mathcal{V}'_M}$$

On trouve ainsi $\alpha = 0{,}316$.

Le second membre de l'équation [5] multiplié par V_o/n_o et porté graphiquement en fonction du temps devrait ainsi fournir une droite de pente k. En réalité, on constate sur la figure 1 que les points expérimentaux se placent sur une courbe qui, dans l'hypothèse d'un ordre deux réel, traduit une augmentation de la constante de vitesse avec l'avancement de la réaction.

Formellement, on peut aussi tenter d'interpréter les faits par un ordre un. Le calcul précédent se simplifie et on arrive à l'expression :

$$k't = 2{,}303 \log \frac{h_o - h_\infty}{h - h_\infty} \qquad [7]$$

La représentation graphique de cette équation (figure 1) est voisine d'une droite mais s'en écarte cependant dans le sens d'une diminution de la constante de vitesse d'ordre un. L'ordre global formel de la réaction se situe donc entre un et deux. Compte tenu des résultats obtenus pour les ordres partiels, l'interprétation de ce fait est immédiate : l'ordre global réel est égal à deux mais la modification du milieu provoquée par la réaction sans solvant a pour conséquence une augmentation de la constante de vitesse. On en trouve confirmation tout d'abord en déterminant les constantes d'ordre deux à partir des résultats relatifs à la détermination des ordres partiels; on calcule ainsi $k = 1{,}22.10^{-3}$ mole^{-1}.l.mn^{-1} dans l'isoprène et $2{,}22.10^{-3}$ dans l'acrylonitrile, à 120°C; avec le mélange équimolaire, la valeur initiale de la constante d'ordre deux est de $1{,}9.10^{-3}$ mole^{-1}.l.mn^{-1} et se situe donc entre les extrêmes précédentes.

En vue de vérifier ces conclusions, l'étude de la cinétique formelle de la réaction a été reprise, comme on le verra plus bas, avec les réactifs dilués dans un solvant.

3-13. Influence de la température.

L'influence de la température a été étudiée avec l'acrylonitrile comme milieu de réaction. Comme la réaction est d'ordre un par rapport à ce dernier, on calcule les constantes d'ordre deux à partir des constantes d'ordre un mesurées à différentes températures en tenant compte de la dilatation de l'acrylonitrile qui se traduit, pour ce réactif, par une diminution de concentration quand on élève la température. La correction de concentration est faite sur la base des densités mesurées dans le domaine de température exploré. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

- TABLEAU I -

Condensation diénique isoprène-acrylonitrile dans l'acrylonitrile
Influence de la température sur la vitesse

Isoprène initial : 1,5 mole.l^{-1} à 20°C
Acrylonitrile moyen en cours de réaction : 12,5 mole.l^{-1} à 20°C

Température °C	$d^{ACN}_{T°C}$	$[Acrylonitrile]_{moyen}$ mole.l^{-1} à T°C	$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	$k_2 \times 10^3$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$
89,8	0,715	11,2	0,31	0,28
99	0,703	11	0,67	0,61
110	0,689	10,8	1,22	1,13
120	0,674	10,6	2,35	2,22
129,2	0,660	10,35	3,92	3,78

Portées dans un graphique d'ARRHENIUS les constantes d'ordre deux permettent de calculer une énergie d'activation de 19,0 kilocalories par mole. Les valeurs des constantes d'ordre deux dans l'isoprène à 100 et 120°C, calculées à partir des constantes d'ordre un données plus haut (0,37 et 1,22.10^{-3} $mole^{-1}$.l.mn^{-1}), sont dans un rapport compatible avec cette énergie d'activation. Il en est

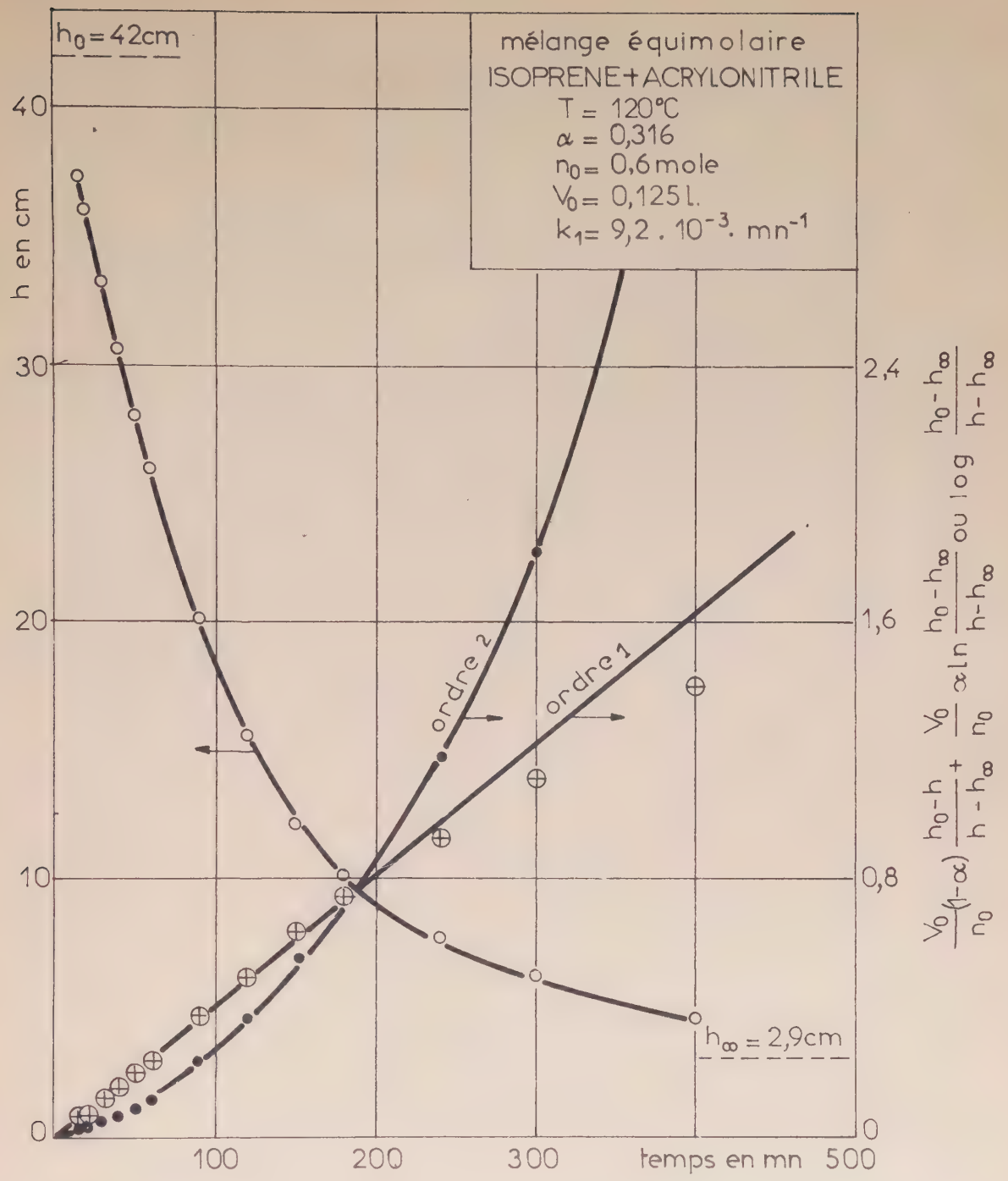


FIGURE 1

Détermination de l'ordre global de la réaction entre l'isoprène et l'acrylonitrile

de même des constantes apparentes d'ordre un en mélange stoechiométrique (3.10^{-3}. mn^{-1} à 100°C et $9{,}2.10^{-3}.mn^{-1}$ à 120°C). Mais les mesures sont trop peu nombreuses pour que l'on puisse en conclure que l'énergie d'activation ne varie pas avec le milieu.

3-2. Détermination des constantes cinétiques en milieu solvant.

Les solvants utilisés sont le benzonitrile et la pyridine, dans lesquels la vitesse de réaction est mesurable entre 100 et 140°C et qui, dans cet intervalle de température au moins, restent stables à l'égard des réactifs.

On a procédé de nouveau par dilatométrie, avec un mode opératoire légèrement modifié, comme indiqué dans la partie expérimentale.

3-21. Réaction dans le benzonitrile.

Deux expériences faites à 140°C avec excès d'acrylonitrile ont montré que la réaction est de nouveau d'ordre un par rapport à l'isoprène. Connaissant la concentration d'acrylonitrile à 140°C, on calcule la constante d'ordre deux, respectivement 14.10^{-3} et $14{,}6.10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$. La concentration d'acrylonitrile à 140°C étant différente d'une expérience à l'autre (0,37 et 0,63 mole par litre), on vérifie du même coup que l'ordre de la réaction par rapport à l'acrylonitrile est également un.

La détermination directe par dilatométrie de l'ordre par rapport à l'acrylonitrile en inversant les réactifs en excès et en défaut se heurte à une difficulté expérimentale, en raison de l'apparition d'une réaction parasite de l'isoprène qui se dimérise selon un ordre deux, avec une constante de vitesse, déterminée dans des essais indépendants, de $0{,}5.10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$ à 140°C.

En ce qui concerne l'ordre global la figure 2 représente les résultats d'un essai effectué à 140°C, dans le benzonitrile, avec un mélange équimoléculaire de réactifs, représentant à la température de l'essai 5 % en volume du mélange réactionnel. Dans ces conditions, la variation de volume suffisante pour suivre l'évolution par dilatométrie est cependant négligeable pour les calculs cinétiques : elle est en effet inférieure à 1 % en fin de réaction. Par intégration de l'équation de vitesse d'ordre deux on a donc l'expression classique :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o} = k_2 t$$

que l'on peut encore écrire en explicitant le taux de conversion x :

$$\frac{x}{1 - x} = k_2 Co\ t \qquad [8]$$

soit, compte tenu de l'expression [6] :

$$\frac{h_o - h}{h - h_\infty} = k_2 Co\ t \qquad [9]$$

Pour appliquer cette formule il faut connaître h_∞ . On l'obtient, sachant que h varie proportionnellement avec la concentration, en déterminant celle-ci en fin de réaction par analyse chromatographique en phase vapeur pour la dernière valeur de h mesurée et en extrapolant. L'expression [9] permet une représentation linéaire des résultats (figure 2) qui montre que l'ordre deux attendu est bien respecté jusque 80 % d'avancement avec une constante de vitesse de $14,8.10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$. L'accord avec les valeurs déterminées lors des expériences avec un excès d'acrylonitrile est satisfaisant.

3-22. Réaction dans la pyridine.

En procédant de la même façon que dans le benzonitrile, on trouve des résultats qualitativement identiques. Avec un excès d'acrylonitrile (0,61 mo par litre contre 0,061 d'isoprène), on trouve une constante d'ordre un par rappo à l'isoprène de $6,3.10^{-3}$ mn^{-1} soit une constante d'ordre deux de $10,3.10^{-3}$ mole^{-} $l.mn^{-1}$ à 140°C.

La détermination directe de l'ordre par rapport au nitrile en présence d'un excès d'isoprène se heurte de nouveau à l'apparition de la dimérisati de ce dernier. En suivant la consommation d'acrylonitrile par chromatographie en phase gazeuse, on a pu cependant vérifier l'ordre un attendu et établir la valeu de la constante de vitesse d'ordre deux, soit $2,7.10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$ à 120°C. Ce résultat est à comparer à la valeur que l'on peut calculer à partir de la précédente, sur la base de l'énergie d'activation 19,0 kilocalories par mole déterminée sans solvant, soit $3,2 \times 10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$.

Enfin, en opérant avec un mélange stoechiométrique (0,615 mole par litre de chacun des réactifs) dans la pyridine, on met encore en évidence un

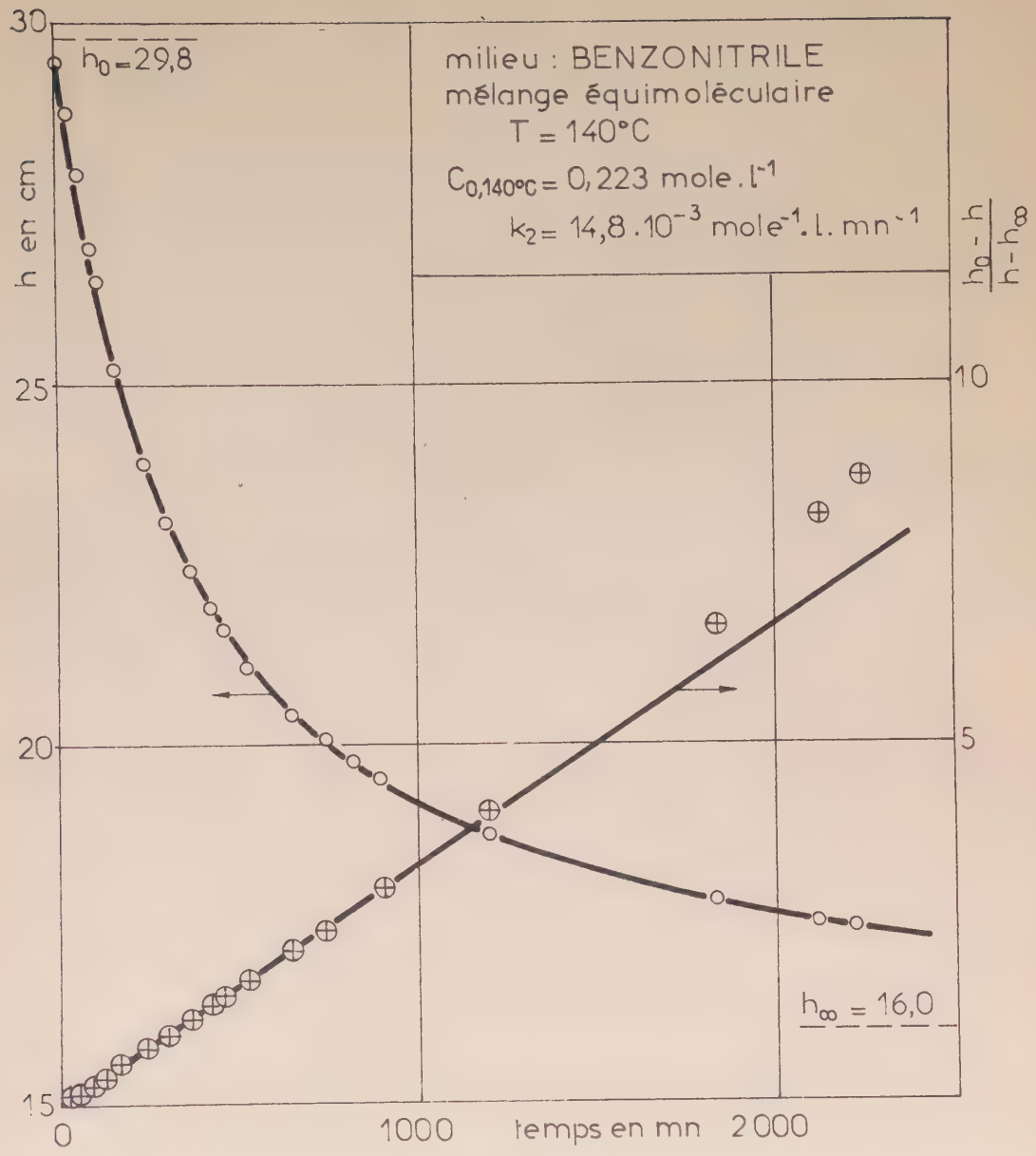


FIGURE 2

Détermination de l'ordre global en milieu benzonitrile

ordre global égal à deux et on calcule pour la constante de vitesse la valeur $3,4.10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$ à 120°C qui se compare bien aux précédentes.

3-3. Influence du solvant.

On a noté incidemment dans ce qui précède à propos des expériences sans solvant et avec excès de l'un ou l'autre des réactifs, que la nature du milieu exerce une influence sur la vitesse de condensation thermique de l'isoprène avec l'acrylonitrile et on est ainsi amené à examiner comparativement l'influence de quelques solvants. Outre l'acrylonitrile, l'isoprène, le benzonitrile et la pyridine déjà mentionnés, il s'agit de l'octane seul ou en mélange avec la pyridine, du toluène et de l'acide acétique.

Tous les essais complémentaires ont été effectués avec 95 % en volume de solvant, 4,5 % d'acrylonitrile et 0,5 % d'isoprène; on a opéré en outre en présence des inhibiteurs habituels de polymérisation, après avoir vérifié qu'ils n'ont pas d'influence sur la condensation diénique. Les résultats, obtenus par dilatométrie, sont donnés dans le tableau II.

...

- TABLEAU II -

Condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylonitrile

Constantes de vitesse dans divers solvants

$k \times 10^3$ en $mole^{-1}.l.mn^{-1}$

Solvant	Température	
	120°C	140°C
Isoprène	1,2	-
Acrylonitrile	2,2	7,2 (c)
Méthylcyanocyclohexène	3,3	
Octane normal 99 %	-	5,3
Toluène	-	6,8
Octane (a)	-	6,1
Mélange 20 % d'octane (a) et 80 % vol. de pyridine	-	9,1
Pyridine	-	10,3
Benzonitrile	4,5 (c)	14,5
Acide acétique (b)		20

(a) mélange de 60 % de n.octane et de 40 % d'isooctanes.
(b) voir texte.
(c) valeur extrapolée avec $E = 19$ kcal.$mole^{-1}$.

Une réserve doit être faite dans le cas de l'acide acétique : l'intégration de la courbe dilatométrique donne effectivement une droite pour l'ordre un à l'égard de l'isoprène mais il est vraisemblable que les mesures doivent être rapportées non seulement à la réaction diénique mais aussi à la combinaison de l'isoprène avec le solvant, selon un ordre probablement égal aussi à un.

Conformément à la norme dans la condensation diénique, il apparaît que la nature du solvant n'affecte que faiblement la constante de vitesse puisque, l'acide acétique étant mis à part pour la raison indiquée, le rapport des valeurs extrêmes n'est que de 4 environ entre le benzonitrile et l'isoprène,

bien que l'on ait choisi à dessein des solvants de nature très différente. Un essai effectué avec un mélange de deux solvants (pyridine et octane) ne révèle pas d'exaltation particulière du type de celles que l'on peut rencontrer dans d'autres domaines (25).

On remarque d'autre part que la réaction est respectivement une fois et demie et trois fois plus rapide dans l'adduit que dans l'acrylonitrile et dans l'isoprène. Ceci permet d'expliquer, pour un mélange équimoléculaire des réactifs, l'augmentation de la constante de vitesse d'ordre deux avec l'avancement de la réaction illustré dans la figure 1.

3-4. Extension de l'étude au système isoprène-acrylate de méthyle.

La condensation diénique de l'isoprène avec l'acrylate de méthyle a été étudiée comme celle de l'isoprène avec l'acrylonitrile.

Dans l'acrylate de méthyle utilisé comme solvant, la réaction est de nouveau d'ordre un quasi parfait par rapport à l'isoprène employé par défaut, jusqu'à plus de 95 % de transformation de ce dernier, à 100°C par exemple.

Les lectures dilatométriques exploitées par la méthode de GUGGENHEIM permettent de calculer les valeurs de la constante de vitesse d'ordre un à différentes températures. Elles sont rassemblées dans le tableau III.

- TABLEAU III -

Condensation diénique isoprène-acrylate de méthyle, dans l'acrylate
Influence de la température sur la vitesse
Isoprène initial : 0,33 à 0,43 mole par litre

Température °C	Acrylate de méthyle $mol.l^{-1}$ à T°C	$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	$k_2 \times 10^3$ $mol^{-1}.l.mn^{-1}$	Sélectivité (a) %
80,0	9,8	0,19	0,19	87
90,0	9,8	0,41	0,41	99
100,0	9,4	0,74	0,78	97,7
110,0	9,3	1,37	1,47	102
120,0	9,2	2,39	2,62	101

(a) à 5 % près environ.

Comme on le montre ci-après, la réaction est également d'ordre un par rapport à l'acrylate. Sur cette base, on calcule les constantes d'ordre deux données dans le même tableau, à partir desquelles on détermine, par application de l'équation d'ARRHENIUS, une énergie d'activation de 18,0 kilocalories par mole.

Pour déterminer l'ordre par rapport au diénophile, on utilise comme dans le cas de l'acrylonitrile un défaut d'acrylate dans l'isoprène. On opère en tubes scellés et on dose ici l'acrylate par analyse chromatographique en phase vapeur.

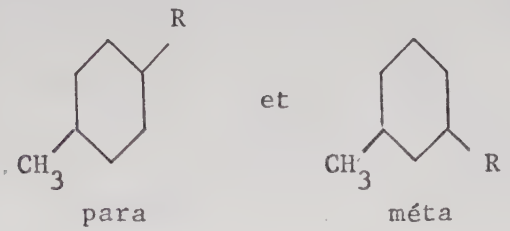
Une expérience faite à 119°C avec 0,40 mole par litre d'acrylate de méthyle dans l'isoprène (7 moles par litre en moyenne à la température de l'essai) permet de mettre en évidence l'ordre un attendu par rapport à l'acrylate, jusqu'à 95 % de transformation comme le montre la figure 12 (partie expérimentale). La constante d'ordre un est de $1,23.10^{-2}$ mn^{-1}, soit une constante d'ordre deux de $1,76.10^{-3}$ $mole^{-1}.l.mn^{-1}$; cette dernière valeur est un peu différente de celle qui a été trouvée dans l'acrylate à 120°C et la constante se révèle par conséquent sensible à la nature du milieu, mais de manière modérée comme avec le système isoprène + acrylonitrile.

Dans l'expérience précédente, on a opéré en présence de 0,037 % d'hydroquinone pour enrayer la polymérisation de l'isoprène; cependant la dimérisation diénique a lieu et se manifeste à la chromatographie en phase vapeur par l'apparition de deux pics correspondant, l'un, probablement, au mélange de méthyl-1 isopropényl-4 cyclohexène-1 et de son isomère isopropényle-3, l'autre au mélange de diméthyl-1,4 vinyl-4 cyclohexène-1 et de son isomère diméthyl-1,3 vinyl-3, le premier étant à l'égard du second dans un rapport de 4 à 1 environ.

En fin d'expérience, la quantité de dimère est du même ordre que celle du produit de réaction, soit 0,4 mole par litre environ à la température de l'essai. La diminution de concentration de l'isoprène monomère reste donc négligeable en valeur relative. Lorsqu'on opère avec l'isoprène par défaut dans l'acrylate de méthyle, les dimères n'apparaissent pas lors des analyses faites pour déterminer la sélectivité de l'opération; leur formation est d'ailleurs défavorisée alors, du fait qu'il s'agit d'une réaction d'ordre deux par rapport à l'isoprène.

3-5. Proportions d'isomères dans l'adduit.

Comme précisé dans l'introduction, la condensation diénique de l'isoprène avec un dérivé acrylique est susceptible de fournir deux isomères, dénommés para et méta :



(R = - CN ou - $COOCH_3$ ici)

Les adduits obtenus à une série de températures à partir du mélange isoprène-acrylate de méthyle ont été de nouveau examinés sous cet angle, l'analyse étant faite par chromatographie en phase gazeuse (partie expérimentale). Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

- TABLEAU IV -

Condensation diénique entre isoprène et acrylate de méthyle
Proportions d'isomères dans l'adduit

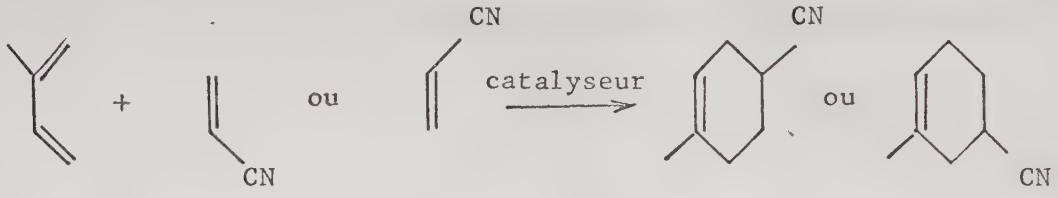
Température °C	80	90	100	110	120	130	140
méta %	29,5	33,5	30,6	30,6	31,2	31,0	31,5
para %	70,5	66,5	69,4	69,4	68,8	69,0	68,5

Il n'apparaît aucune tendance définie des proportions d'isomères à varier dans un sens ou dans l'autre lorsque la température varie et le rapport para/méta se situe en moyenne à 2,2.

Avec l'acrylonitrile au lieu de l'acrylate de méthyle, seules deux analyses ont été faites, les proportions d'isomères méta et para respectivement étant de 21,8 et 78,2 % à 20°C contre 28,3 et 71,7 % à 120°C. La variation est notable et en tous cas supérieure à l'erreur expérimentale.

4 - RESULTATS EXPERIMENTAUX DE LA REACTION CATALYTIQUE.

On se propose maintenant de trouver et d'étudier un ou plusieurs systèmes catalytiques susceptibles d'activer la condensation diénique, dans le cas particulier de l'isoprène et de l'acrylonitrile essentiellement :



L'étude sera ensuite étendue aux systèmes isoprène-acrylate de méthyle et isoprène-méthacrylate de méthyle.

La recherche de substances capables de catalyser la transformation du système isoprène-acrylonitrile a été guidée par les travaux de WASSERMANN (9) YATES et EATON (14), ROBINSON et FRAY (15)(16) et INUKAI et KASAI (17).

L'étude cinétique de la réaction catalytique a de même été abordée par WASSERMANN (9). D'après l'auteur cette réaction serait du troisième ordre, ce qui semble confirmé par une très faible énergie d'activation entre 12 et 53°C. On ne relève par contre aucune étude cinétique de condensation diénique activée par les acides de LEWIS préconisés par les autres auteurs.

4-1. Recherche de catalyseurs pour le système isoprène-acrylonitrile.

4-11. Essais d'investigation.

Au cours de cette étude préalable une série de catalyseurs ont été essayés.

La triméthylamine et l'acide monochloracétique ne produisent pas d'effet sensible aux concentrations de 0,05 et 0,4 mole par litre dans le toluèn l'acide trichloracétique dans le même solvant, à des concentrations allant jusqu'à 0,15 mole par litre provoque une augmentation de la vitesse, mais la sélectivité de la réaction est faible et, par chromatographie en phase vapeur,

on décèle la présence d'un produit lourd, probablement un ester, qui se décompose facilement en se décarboxylant. Le bromure d'aluminium, le chlorure ferrique, les hydrates du chlorure de zinc catalysent la réaction dans l'acrylonitrile, comme on peut le déceler par analyse chromatographique en phase gazeuse, mais faiblement. Avec le tétrachlorure d'étain, l'action catalytique est plus nette, mais le milieu devient hétérogène.

Le chlorure d'aluminium est d'abord apparu comme inactif, lorsqu'on l'a mis en oeuvre à faible concentration (2.10^{-3} mole par litre), mais s'est révélé ensuite être un bon agent activant à des concentrations supérieures, de l'ordre de 0,5 mole par litre, et à température voisine de l'ambiante.

Le tétrachlorure de titane active lui aussi la réaction mais à un degré moindre cependant que le chlorure d'aluminium.

4-12. Sélectivité de la transformation.

Avant d'entreprendre une étude cinétique il convient de déterminer la sélectivité de la transformation qui n'est pas connue en présence de chlorure d'aluminium et de tétrachlorure de titane. Pour exploiter les résultats sous l'angle cinétique il est en effet indispensable de s'assurer que, si elles existent, les réactions parallèles ou consécutives sont négligeables par rapport à la réaction attendue. Ceci a été vérifié sur des charges de réactifs peu importantes par analyse chromatographique en phase vapeur, mais on a également effectué une préparation plus conséquente et isolé les produits formés par distillation. Dans ce dernier cas on a opéré à 20°C sur un mélange composé de 3 moles d'isoprène, 3 moles d'acrylonitrile et 0,21 mole de chlorure d'aluminium: la réaction semble aussi sélective que la réaction thermique (respectivement 84 et 94 % au moins par rapport à l'isoprène et au nitrile).

D'autre part, comme on l'a vérifié lors des analyses chromatographiques en phase vapeur effectuées à l'issue de chaque essai cinétique, la sélectivité globale de la réaction activée par le chlorure d'aluminium et le tétrachlorure de titane est, dans la plupart des cas, voisine de 90 %. Expérimentalement on pourra par conséquent opérer suivant la méthode dilatométrique déjà utilisée pour la réaction thermique.

4-2. Etude cinétique préliminaire.

4-21. Ordre par rapport à l'isoprène et au chlorure d'aluminium.

L'étude cinétique préliminaire a été effectuée dans l'acrylonitrile qui sert à la fois de solvant et de réactif. Dans ces conditions, on s'attend à trouver, pour une concentration donnée de chlorure d'aluminium, un ordre un par rapport à l'isoprène. En effet, si l'on admet un ordre un par rapport à chacun des réactifs et par rapport au catalyseur, l'équation de vitesse doit être représentée par la somme de deux termes correspondant respectivement aux vitesses de la réaction thermique et de la réaction catalytique :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [\text{Isoprène}] [\text{Acrylonitrile}] + k_3 [\text{Isoprène}] [\text{Acrylonitrile}] [\text{Catalyseur}]$$

soit :

$$\frac{dx}{dt} = (k_2 + k_3 [\text{Catalyseur}]) [\text{Isoprène}] [\text{Acrylonitrile}] \qquad [11]$$

Dans cette expression, x est la concentration en adduit formé au temps quelconque t .

L'ordre un supposé par rapport à l'isoprène doit donc se traduire, à partir des résultats dilatométriques, par une droite représentant l'équation :

$$2{,}303 \log \frac{h_t - h_\infty}{h_o - h_\infty} = - kt \qquad [12]$$

ou encore, selon la méthode de GUGGENHEIM (équation [1]) :

$$2{,}303 \log (h_t - h_{t+\Delta t}) = - kt + \text{constante}$$

h_o, h_t et h_∞ représentent les hauteurs lues sur le capillaire du dilatomètre au temps initial, au temps t et à la fin de la réaction, Δt étant d'autre part un intervalle fixe égal au moins au temps de demi-réaction. Dans l'équation [12] la constante d'ordre un k n'est autre que l'expression $(k_2 + k_3 [\text{Catalyseur}]).[\text{Acrylonitrile}]$.

Signalons de suite que d'après l'étude cinétique de la réaction thermique les constantes d'ordre un correspondantes sont très petites par rapport à celles mesurées ici. On peut donc en conclure que la réaction thermique ne contribue pas de manière sensible à la transformation aux températures où on

opère catalytiquement.

Dans un certain nombre de cas on a obtenu effectivement des droites dans la représentation précédente, jusqu'à 85 % de transformation environ mais abstraction faite du début de la réaction lors duquel la constante décroît; la figure 10, courbe 1, présentée dans la partie expérimentale en donne un exemple relatif à une expérience effectuée à 60°C dans laquelle on a utilisé le chlorure d'aluminium en défaut par rapport à l'isoprène. Lorsqu'on augmente la concentration de catalyseur à la même température, on observe que la zone de variation de la constante de vitesse d'ordre un s'étend (courbe 2, figure 10) et, pour l'homogénéité de la comparaison à diverses teneurs en chlorure d'aluminium, on est amené à la faire porter sur les valeurs de la constante déterminées dans la partie finale de la réaction, en fait pour un taux d'avancement de la réaction de 60 % environ.

A plus basse température, 30°C par exemple, il est nécessaire d'augmenter la concentration en chlorure d'aluminium pour que la vitesse de réaction prenne des valeurs convenables, et le catalyseur est alors en général en excès par rapport à l'isoprène. On constate dans ces conditions que la constante d'ordre un par rapport à ce dernier décroît quand le taux de conversion augmente et ceci d'autant plus nettement que l'excès de catalyseur est moins important. Dans ce cas, on détermine la constante de vitesse moyenne d'ordre un sur la première moitié de la réaction.

De cette façon, pour deux séries d'expériences à 30 et 60°C, on obtient les valeurs portées dans la figure 3 qui met en lumière l'ordre un de la réaction par rapport au catalyseur. En réalité, on constate un fait sur lequel on reviendra dans la suite, à savoir que si les points expérimentaux sont bien alignés, les droites ainsi déterminées ne s'extrapolent pas exactement vers l'origine des coordonnées mais vers des points de vitesse nulle correspondant à des concentrations de chlorure d'aluminium de l'ordre de 1.10^{-2} mole par litre.

Dans tous les cas où on l'a déterminée, la sélectivité de la réaction en méthylcyanocyclohexènes reste assez élevée et s'établit entre 80 et 90 %.

4-22. Influence de la température.

La constante de vitesse d'ordre un dans l'acrylonitrile et en présence de chlorure d'aluminium a été déterminée à une série de températures de

50 à 90°C, les autres conditions opératoires restant inchangées.

L'ordre de la réaction par rapport au chlorure d'aluminium étant égal à un et sachant par les résultats de la littérature sur des réactions analogues que la réaction est également d'ordre un par rapport à l'acrylonitrile, on calcule la constante vraie d'ordre trois k_3 en divisant la constante d'ordre un par les concentrations du coréactif et du catalyseur. Il faut cependant tenir compte que, du fait de l'expansion du solvant, sa concentration et celle du chlorure d'aluminium sont affectées par la température. La correction a été faite sur la base de la formule :

$$C_T = \frac{C_{20}}{1 + \alpha\,(T - 20)} \qquad [13]$$

où T est la température en degré centigrade et α le coefficient de dilatation de l'acrylonitrile égal à $1{,}8.10^{-3}$ $(°C)^{-1}$ dans le domaine étudié.

Les résultats sont donnés dans le tableau V; portés graphiquement dans les coordonnées de l'équation d'ARRHENIUS, ils permettent de calculer une énergie d'activation expérimentale de 17 kilocalories par mole.

- TABLEAU V -

Influence de la température

Acrylonitrile (solvant) à 20°C : 14 moles par litre environ
Isoprène (initial) à 20°C : 0,35 à 0,45 mole par litre
$[AlCl_3]$ à 20°C = 0,11 mole par litre.

Température °C	49,4	60	70,1	80,1	89,8
$k_3 \times 10^2$ mole^{-2}.l^2.mn^{-1}	0,31	0,75	1,64	3,6	6,5

4-23. Influence de l'eau.

Il était prévisible qu'avec un catalyseur tel que le chlorure d'aluminium, la présence d'eau dans le mélange réactionnel constituerait une gêne

pour la transformation. Dans la mesure où cette eau serait restée en faible concentration et aurait limité son action à la destruction d'une petite partie du catalyseur, l'inconvénient serait resté mineur et, incidemment, on pouvait voir là une cause possible de l'existence apparente, signalée plus haut, d'un point de vitesse nulle à concentration non nulle de catalyseur. Il est apparu à l'expérience qu'au contraire l'eau est à l'origine de difficultés plus sérieuses et, en particulier, qu'elle tend à provoquer un changement de nature de la transformation.

Pour examiner l'influence de l'eau, on a effectué une série d'expériences dans des conditions identiques sauf quant à la présence d'eau en quantité contrôlée (partie expérimentale). Chaque expérience a été poussée jusqu'à consommation totale de l'isoprène, le temps minimum nécessaire étant estimé d'après les résultats de la figure 3 et la valeur de l'incrément thermique, et l'adduit formé a été dosé par chromatographie en phase vapeur après destruction du chlorure d'aluminium à l'eau. Les résultats sont donnés dans le tableau VI.

- TABLEAU VI -

Influence de l'eau sur la sélectivité de la condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylonitrile

Acrylonitrile : 13 moles par litre environ T = 20°C

$[H_2O]$ $mol.l^{-1}$	$[AlCl_3]$ $mol.l^{-1}$	Isoprène initial $mol.l^{-1}$	Adduit $mol.l^{-1}$ en fin d'essai	Sélectivité % par rapport à l'isoprène
0	1,14	1,00	0,96	96
0,102	1,16	0,99	0,50	51
0,187	1,20	1,12	0,60	54
0,306	1,20	1,08	0,25	23
0,340	1,25	1,13	0,38	34
0,600	1,24	1,04	0,196	19

Il apparaît que la sélectivité de la réaction par rapport à l'isoprène, réactif utilisé par défaut, tombe très rapidement lorsque la teneur initiale en eau du système augmente. La réaction parasite met en jeu l'isoprène et on voit par dilatométrie qu'elle est rapide; sa nature n'a pas été précisée davantage mais on peut penser qu'il y a d'abord hydrolyse du chlorure d'aluminium, fixation de l'acide chlorhydrique produit par l'un ou l'autre des réactif et finalement formation de produits lourds, non décelés à la chromatographie, par des réactions du type alkylation sous l'influence du catalyseur restant.

4-24. Précisions supplémentaires sur la cinétique apparente de la réaction.

La cinétique apparente de la réaction ayant été dégrossie et le rôle éventuel de l'eau ayant été mis en évidence, on a entrepris de nouveaux essais afin de préciser ou de confirmer les résultats précédents. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans l'acrylonitrile lui-même comme milieu réactionnel mais en prenant les précautions nécessaires pour éviter toute trace d'eau, on observe de nouveau que la réaction est d'ordre un en première approximation mais la même difficulté persiste, à savoir que si cet ordre paraît respecté tout au long de la transformation, mis à part l'extrême début, lorsque la concentration de chlorure d'aluminium est petite devant celle d'isoprène (0,1 mole par litre au plus de chlorure d'aluminium pour 0,4 d'isoprène), on constate par contre en présence de concentrations de catalyseur plus élevées une dérive continue de la constante qui diminue à mesure que la réaction progresse.

En prenant pour constante d'ordre un dans ce dernier cas la valeur moyenne déterminée sur la première moitié de la réaction, on obtient les résulta du tableau VII pour une série de concentrations en catalyseur.

...

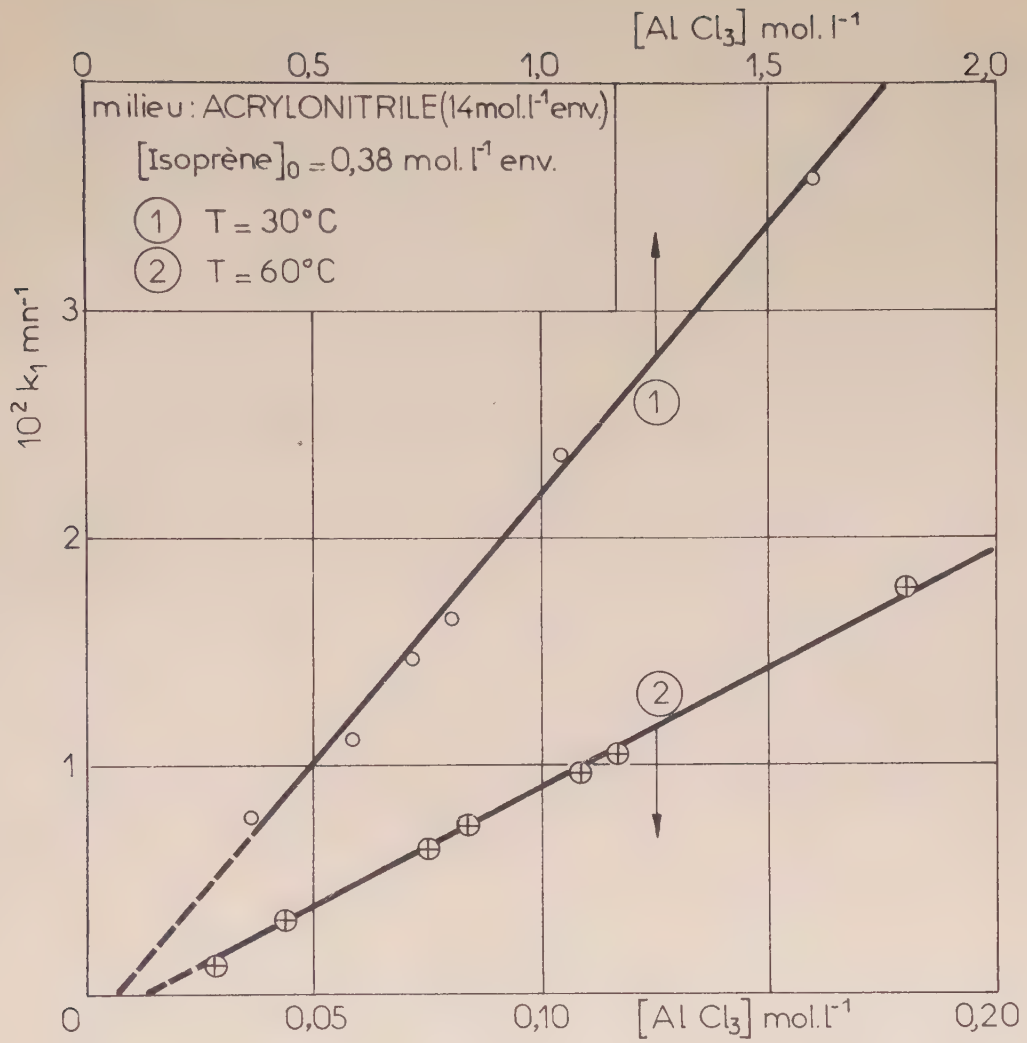


FIGURE 3

Etude de l'ordre un par rapport au chlorure d'aluminium

(Les concentrations sont données à 20°C)

- TABLEAU VII -

Influence de la concentration de catalyseur sur la constante de vitesse calculée sur la première moitié de la réaction

T = 60°C - Acrylonitrile à 20°C : 14 mol.l^{-1} environ
Isoprène initial à 20°C : 0,35 à 0,40 mol.l^{-1}

$[AlCl_3]$ mol.l^{-1}	0,0285	0,0530	0,0755	0,122	0,136	0,157	0,183	0,253	0,355
$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	0,213	0,47	0,76	1,31	1,55	1,87	2,12	3,35	6,0

Sélectivité en adduit : 82 à 92 %

La figure 4, courbe 1, qui représente ces résultats montre clairement que si l'ordre un par rapport au catalyseur est vérifié à faible concentration de celui-ci, la constante de vitesse d'ordre un déterminée comme on l'a précisé tend à croître de manière excessive à forte concentration.

Au contraire, la constante d'ordre un déterminée en fin de réaction, pour autant que la concentration en catalyseur reste nettement inférieure à celle d'isoprène, varie proportionnellement à la première, ainsi qu'on l'a vu à propos des essais préliminaires effectués à 60°C et comme le confirment les résultats du tableau VIII obtenus à 30°C.

- TABLEAU VIII -

Influence de la concentration de catalyseur sur la constante de vitesse déterminée en fin de réaction

T = 30°C - Acrylonitrile à 20°C : 13,5 mol.l^{-1} environ
Isoprène initial à 20°C : 0,8 à 1,0 mole.l^{-1}

$[AlCl_3]$ mol.l^{-1}	0,0874	0,0956	0,124	0,253	0,462	0,580
$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	0,070	0,081	0,112	0,252	0,50	0,62

Sélectivités en adduit : 97 à 100 %

4-25. Influence de l'adduit sur la vitesse de réaction.

La réaction à son début ne provoquant qu'une modification minime du milieu, il est peu probable a priori que la cause de la dérive de la constante de vitesse soit là et il est immédiat de penser à une action spécifique du produit.

Afin de vérifier cette hypothèse, on a effectué d'abord à 60°C, dans l'acrylonitrile, une expérience avec 0,38 mole par litre d'isoprène, 0,15 de chlorure d'aluminium et 0,43 de méthylcyanocyclohexène : ce n'est qu'après 30 % de transformation environ que la constante de vitesse d'ordre un reste stable.

Par contre, en différant de 20 heures à 20°C l'adjonction de l'isoprène aux autres constituants du même mélange, on a observé une constante stable à partir de 5 % de transformation, sa valeur étant la même qu'à la fin de l'essai précédent.

Pour compléter ces observations on a effectué une série d'expériences lors desquelles les mélanges d'acrylonitrile, de chlorure d'aluminium et d'adduit constitués dans cet ordre, ont été maintenus pendant 24 heures à 20°C avant adjonction de l'isoprène. Les résultats sont donnés dans le tableau IX.

...

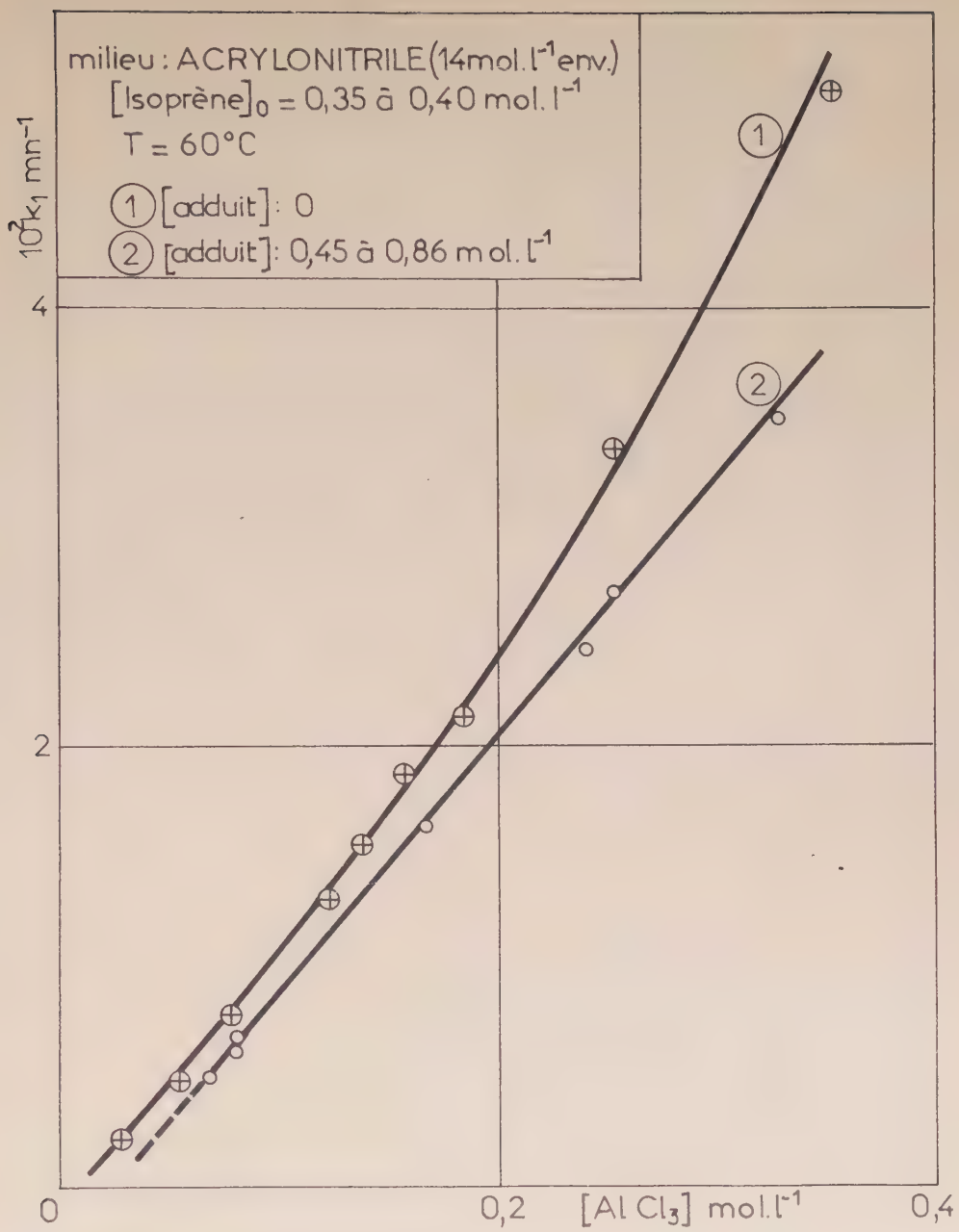


FIGURE 4

Influence du chlorure d'aluminium et du méthylcyanocyclohexène sur la vitesse de réaction
(Les concentrations sont données à 20°C)

- TABLEAU IX -

Influence du méthylcyanocyclohexène

T = 60°C - Acrylonitrile : 13,5 mol.l^{-1} à 20°C

Isoprène initial à 20°C : 0,35 à 0,40 mol.l^{-1}

$[AlCl_3]$ mol.l^{-1}	[Adduit] mol.l^{-1}	$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	$k'_1 \times 10^2$ * mn^{-1}
0,066	0,45	0,47	0,49
0,081	0,55	0,57	0,60
0,081	0,49	0,66	0,68
0,166	0,47	1,57	1,63
0,240	0,86	2,24	2,45
0,253	0,46	2,60	2,70
0,330	0,46	3,35	3,47

* Valeurs ramenées à une concentration d'acrylonitrile égale à 14 moles par litre pour la comparaison avec les résultats obtenus en l'absence d'adduit (tableau VII).

Dans chaque cas, l'ordre un est bien respecté du début à la fin de la réaction. Graphiquement (figure 4, courbe 2), la représentation de la constante en fonction de la concentration de chlorure d'aluminium est une droite dont la pente est la même que celle de la courbe 1 de la même figure dans l'intervalle des faibles concentrations de chlorure d'aluminium. Comme dans les expériences antérieures, ni l'une ni l'autre de ces deux courbes ne passe d'ailleurs exactement par l'origine des coordonnées, la vitesse s'annulant pour 0,01 à 0,02 mole par litre de catalyseur.

4-3. Etude cinétique de la réaction dans le domaine où elle apparaît le plus complexe.

En s'inspirant de l'étude préliminaire et en tenant compte des facteurs d'action qu'elle a permis de mettre en évidence, l'étude cinétique a été reprise avec les précautions nécessaires pour lui assurer la meilleure précision.

Les mélanges réactionnels ont été réalisés (partie expérimentale) de telle façon que les concentrations en réactifs soient connues tout au long de la réaction, depuis le temps initial $t = 0$ jusqu'au temps infini t_∞. On a en outre opéré dans l'acrylonitrile entre 0 et 40°C, avec des concentrations de 0,65 à 0,92 mole par litre en chlorure d'aluminium et de 0,85 à 1,05 mole par litre en isoprène, c'est-à-dire dans des conditions où la cinétique se révèle expérimentalement complexe.

Deux de ces essais sont illustrés par la figure 5 où on a porté le logarithme de la concentration en isoprène $(i - x)$ en fonction du temps. Conformément aux observations faites dans certains cas lors de l'étude préliminaire, la constante d'ordre un décroît constamment et ne parvient à une valeur stable qu'en fin de réaction. Il est remarquable d'autre part que cette valeur soit atteinte lorsque la concentration en méthylcyanocyclohexène est approximativement égale à la concentration en catalyseur.

La sélectivité globale, déterminée par chromatographie en phase vapeur, est supérieure à 95 % dans la plupart des cas.

Au cours de deux essais différents de tous ceux qui précèdent, on a utilisé un excès important de chlorure d'aluminium par rapport à l'isoprène. Dans les deux cas on vérifie un très bon ordre un dès le début jusqu'à des avancements de l'ordre de 80 %. Pour le premier essai (isoprène : 0,174 mole.l^{-1}, acrylonitrile : 14,1 mole.l^{-1}, chlorure d'aluminium : 0,92 mole.l^{-1}) effectué à 30°C, on trouve une constante d'ordre un par rapport à l'isoprène de $1,9.10^{-2}\ mn^{-1}$ Cette constante est de $6,45.10^{-3}\ mn^{-1}$ lors d'un essai réalisé à 20°C (isoprène : 0,214 mole.l^{-1}, acrylonitrile : 14,2 mole.l^{-1}, chlorure d'aluminium : 0,82 mole.l^{-1}

La combinaison d'ensemble qui se dégage des résultats précédents est qu'à l'action catalytique du chlorure d'aluminium lui-même se superpose une autre action plus faible due à la formation d'un complexe chlorure d'aluminium-adduit que l'on va chercher à mettre en évidence par des méthodes physiques directes.

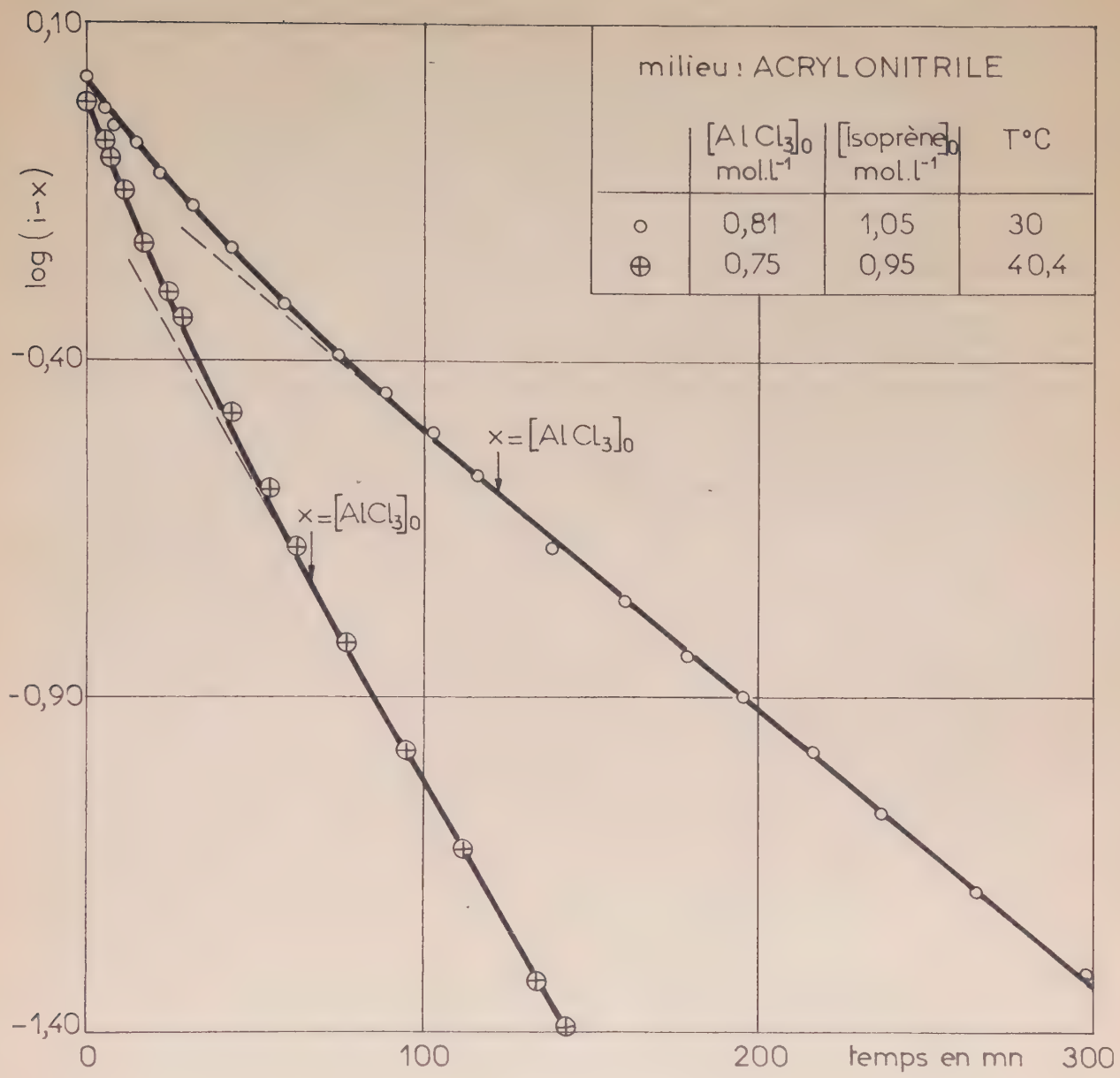


FIGURE 5

Ordre par rapport à l'isoprène et au chlorure d'aluminium

4.4 - Mise en évidence directe de la formation d'un complexe entre le chlorure d'aluminium et le méthylcyanocyclohexène.

La formation d'un complexe entre le méthylcyanocyclohexène et le chlorure d'aluminium se révèle de manière très simple, par dosage du premier en présence du second. Une série de solutions de méthylcyanocyclohexène dans l'acrylonitrile, de concentrations identiques, ont été préparées et des quantités variables de chlorure d'aluminium leur ont été ajoutées; le méthylcyanocyclohexène a ensuite été dosé par chromatographie en phase gazeuse, avec les résultats représentés dans la figure 6. On constate que le méthylcyanocyclohexène disparaît au dosage en quantité équivalente à celle du chlorure d'aluminium lors de l'adjonction des premières fractions de celui-ci. On en déduit que le complexe est équimolaire en ses composants, sous réserve que le mode d'analyse et en particulier le chauffage du mélange à l'injection dans la colonne de chromatographie ne modifie pas ce rapport stoechiométrique.

La courbe expérimentale ne s'écarte sensiblement de la droite qui représenterait la réaction totale que pour des concentrations notables de chlorure d'aluminium. De ces écarts, on peut déduire que la stoechiométrie de formation du complexe serait 1-1, avec une constante d'équilibre de l'ordre de 60 $mole^{-1}.l.$ (courbe en tirets, figure 6); cette conclusion reste cependant assez douteuse du fait que la concentration de chlorure d'aluminium libre qui entre dans le calcul de la constante est petite et n'est connue que par différence entre ce qui a été mis en oeuvre et ce qui a été consommé en même temps que le méthylcyanocyclohexène.

Pour plus de sécurité, la formation du complexe a été réexaminée par cryoscopie dans le nitrobenzène selon la méthode des variations continues de JOB (26).

Le nitrobenzène utilisé comme solvant a d'abord été purifié de la manière indiquée dans la partie expérimentale, puis on a déterminé sa constante cryoscopique expérimentale ($K_f = \frac{\Delta T_f}{X}$, X = fraction molaire du soluté), avec le méthylcyanocyclohexène comme soluté. La valeur trouvée, 58,8°C, se compare bien à la valeur théorique 56 et à la valeur expérimentale donnée par d'autres auteurs (27) : 66.

Le chlorure d'aluminium et le méthylcyanocyclohexène ont été ajoutés au nitrobenzène en proportions variables mais telles que la fraction molaire

totale de solutés reste constante. Les résultats concernant l'abaissement de température de congélation commençante ΔT_f sont donnés dans le tableau X.

- TABLEAU X -

Cryoscopie de mélanges de chlorure d'aluminium et de méthylcyanocyclohexène dans le nitrobenzène

Fraction molaire totale des solutés : $9,20.10^{-3}$

Précision estimée de ΔT : 0,02°C

Fraction molaire de $AlCl_3 \times 10^3$	0	1,15	2,30	3,45	4,60	5,75	6,90	8,05	9,20
Fraction molaire d'adduit $\times 10^3$	9,20	8,05	6,90	5,75	4,60	3,45	2,30	1,15	0
ΔT_f °C	0,56	0,45	0,30	0,19	0,11	0,19	0,30	0,47	0,58

En portant graphiquement ΔT_f en fonction de la fraction molaire de l'un des solutés par rapport au mélange des deux (figure 7), on voit par comparaison avec les courbes théoriques correspondant à diverses compositions équimolaires que le complexe considéré est lui-même équimolaire. En outre, il s'agit vraisemblablement d'un complexe 3-3, bien que l'hypothèse d'une constitution 2-2 ne puisse pas être absolument rejetée.

A ce sujet, il est signalé dans la littérature (28)(29)(30)(31)(32) que les nitriles sont susceptibles de former avec le chlorure d'aluminium des complexes de stoechiométrie élevée : Al_2Cl_6, 2 R - CN ou Al_2Cl_6, 3 R - CN ou encore Al_2Cl_6, 6 RCN et on a montré par spectrométrie infrarouge (33) que les liaisons s'établissent entre atomes d'azote et d'aluminium.

4-5. Influence du chlorure d'aluminium sur le rapport des isomères para et méta dans l'adduit.

Avec un diène et un philodiène dissymétriques, la réaction est

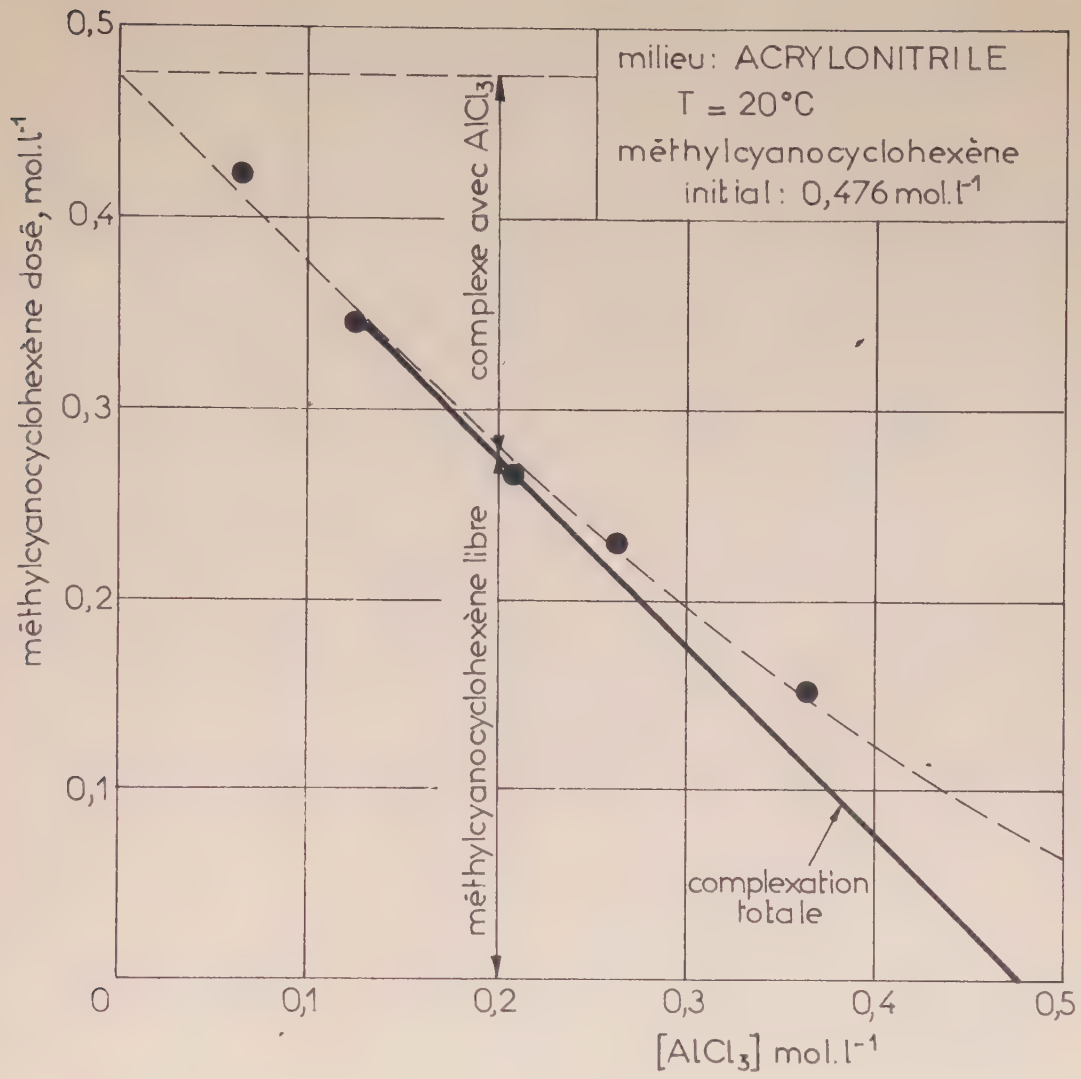


FIGURE 6

Etude du complexe chlorure d'aluminium - adduit par chromatographie gazeuse

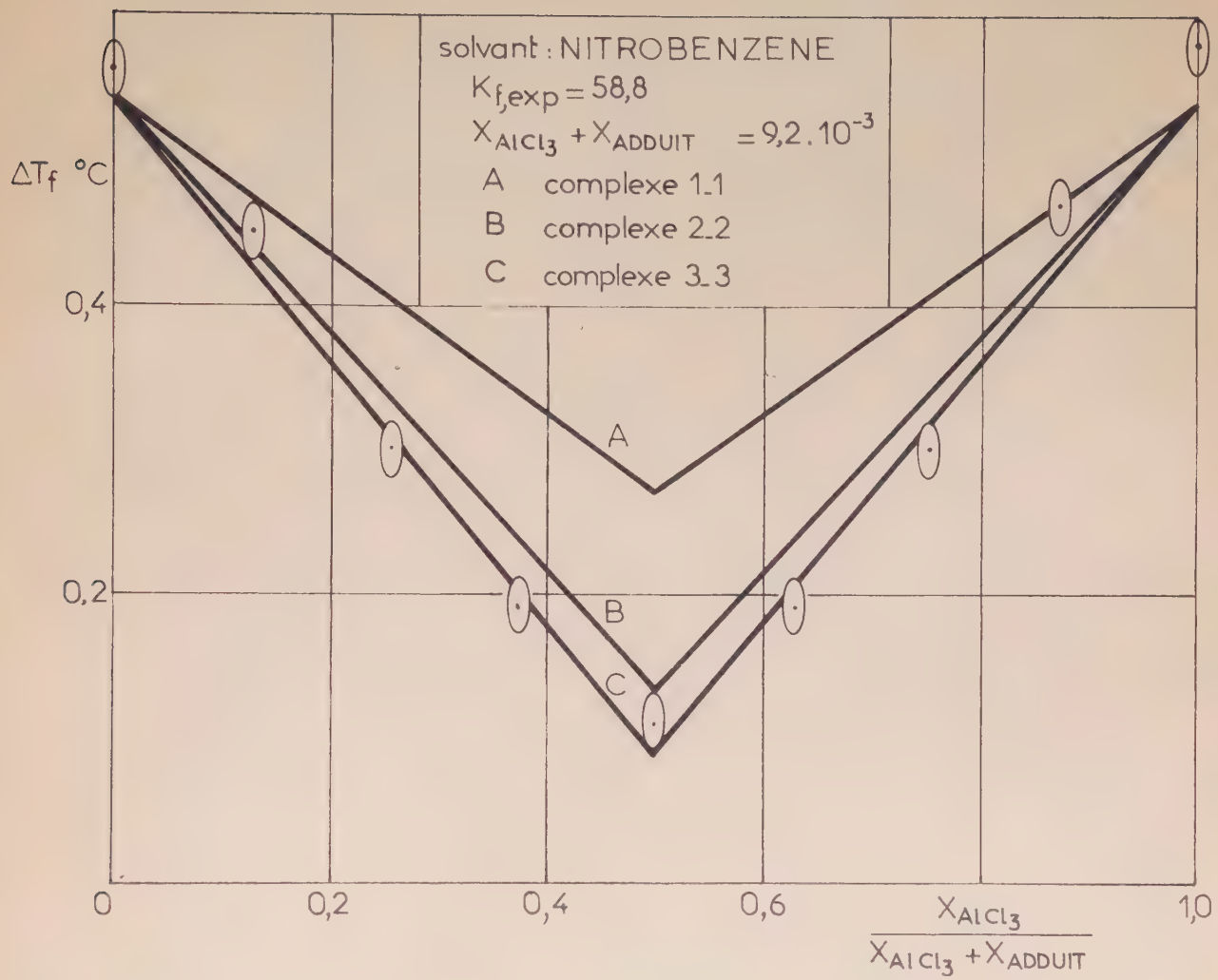


FIGURE 7

Etude du complexe chlorure d'aluminium - adduit dans le nitrobenzène

susceptible de fournir deux isomères, méta ou para, comme indiqué plus haut dans l'équation stoechiométrique de la réaction et ce point a déjà été examiné à propos de la réaction thermique. En ce qui concerne la réaction catalytique, LUTZ et BAILEY (23) ont très récemment montré qu'en présence du catalyseur $SnCl_4$, 5 H_2O les couples isoprène-acroléine et isoprène-méthylvinylacétone donnent presque exclusivement le dérivé para.

La répartition de l'adduit entre les deux isomères a été examinée, pour le système isoprène-acrylonitrile, à une série de températures, en présence de chlorure d'aluminium. Les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse sont donnés dans le tableau XI, en même temps que les principales conditions opératoires.

- TABLEAU XI -

Influence du catalyseur et de la température sur le rapport des isomères

Température °C	Acrylonitrile(a) mol.l^{-1}	Isoprène(a) mol.l^{-1}	$AlCl_3$(a) mol.l^{-1}	Sélectivité globale %	% méta	% para
0	13,8	0,90	0,68	97	7,4	92,6
0	13,4	1,05	0,85	100	7,8	92,2
13,4	13,6	0,85	0,67	97	8,7	91,3
13,4	13,4	0,85	0,87	95,5	7,1	92,9
20	13,0	0,99	0,92	-	8,6	91,4
30	12,9	1,04	0,81	90	8,2	91,8
30	14,1	0,174	0,92	-	5,9	94,1
40,4	12,8	0,95	0,75	94	8,9	91,1
20 env.(b)	-	-	0	-	21,8	78,2
120 env.	-	-	0	97	28,3	71,7

(a) à T°C
(b) faible avancement (7 % environ)

Si l'on compare les résultats des huit premiers essais du tableau (catalytiques) avec ceux des deux derniers (thermiques), il apparaît immédiatement que la réaction catalytique est nettement plus sélective en dérivé para. A l'intérieur du premier groupe, on voit également que la température est sans influence nette sur les proportions des deux isomères.

4-6. Extension de l'étude à la catalyse par le tétrachlorure de titane.

Avec le tétrachlorure de titane, la cinétique de la condensation entre l'isoprène et l'acrylonitrile, dans ce dernier utilisé en même temps comme solvant, est plus simple qu'avec le chlorure d'aluminium. On observe en effet un ordre un que l'on peut considérer comme parfait jusqu'à des taux de transformation de l'isoprène de 80 % environ.

Différents essais ont été faits dans des conditions invariables, sauf en ce qui concerne la concentration de tétrachlorure de titane et, corrélativement, celle de l'acrylonitrile. La méthode expérimentale est la même que précédemment et les résultats sont donnés dans le tableau XII.

- TABLEAU XII -

Condensation diénique isoprène-acrylonitrile
Influence de la concentration de tétrachlorure de titane

T = 50°C

$TiCl_4$ $mol.l^{-1}$	Acrylonitrile $mol.l^{-1}$ à 50°C	Isoprène initial $mol.l^{-1}$ à 50°C	$k_1 \times 10^3$ mn^{-1}	$k_2 \times 10^3$ $mol^{-1}.l.mn^{-1}$	Sélectivités (a) %
0,115	13,2	0,86	1,62	0,12	-
0,198	12,7	1,22	3,0	0,24	96
0,282	13,1	0,86	4,4	0,34	88,5
0,415	13,2	0,67	6,7	0,51	87
0,505	13,2	0,73	8,6	0,65	89
0,697	12,6	0,97	13,2	1,05	90,5
0,88	12,8	0,72	17,7	1,4	80

(a) valeurs approximatives déterminées par chromatographie en phase gazeuse, sans destruction préalable du catalyseur.

Les résultats précédents montrent que la constante de vitesse d'ordre deux est strictement proportionnelle à la concentration de catalyseur jusqu'à des concentrations de celui-ci de l'ordre de 0,5 mole par litre; au-delà, la vitesse croît progressivement plus vite, mais il faut noter que le tétrachlorure de titane représente alors 11 % en poids du mélange, pour atteindre 20 % à 0,88 mole par litre, et qu'il s'agit très vraisemblablement de l'effet d'une modification notable du milieu réactionnel.

La constante de vitesse d'ordre un par rapport à l'isoprène a été déterminée à différentes températures entre 40 et 80°C, en présence de tétrachlorure de titane en concentration sensiblement constante, avec les résultats du tableau XIII.

- TABLEAU XIII -

Condensation diénique isoprène-acrylonitrile catalysée par le tétrachlorure de titane
Influence de la température sur la vitesse
$0,5\ mol.l^{-1} < [isoprène] < 1,05\ mol.l^{-1}$ (a)

Température °C	$TiCl_4$ $mol.l^{-1}$ (a)	Acrylonitrile $mol.l^{-1}$ (a)	$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	$k_3 \times 10^3$ $mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$
40,0	0,342	13,4	0,25	0,55
50,0	0,330	13,1	0,52	1,20
59,2	0,325	12,8	0,93	2,2
69,8	0,338	13,2	2,14	4,80
80,0	0,330	12,9	3,6	8,5

(a) à T°C

Les valeurs de la constante d'ordre un, corrigées sur la base de l'ordre un par rapport au catalyseur et à l'acrylonitrile pour éliminer les faibles fluctuations de concentration de ceux-ci, ont servi à calculer les valeurs

de la constante d'ordre trois. Portées graphiquement dans les coordonnées de l'équation d'ARRHENIUS, ces dernières s'alignent très bien sur une droite dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation expérimentale : 15,1 kilocalories par mole.

Quelques expériences ont été faites afin de préciser les proportion d'isomères para et méta dans le méthylcyanocyclohexène. A des températures échelonnées entre 50 et 80°C et pour des concentrations de tétrachlorure de titane comprises entre 0,1 et 0,9 mole par litre, l'isomère para prédomine de nouveau à raison de 91,8 % en moyenne, pourcentage à peu près identique à celui qui avai été trouvé avec le chlorure d'aluminium; de même, il n'apparaît pas d'influence nette de la température ni de la quantité de catalyseur.

4-7. Extension de l'étude au système isoprène-acrylate de méthyle, en présence de chlorure d'aluminium.

On a opéré comme avec le système isoprène-acrylonitrile, ce dernier étant remplacé par l'acrylate de méthyle et servant par conséquent à la fois de réactif et de milieu réactionnel. Contrairement à ce qu'on observe avec l'acrylonitrile, l'évolution chimique se traduit ici par un ordre un pur par rapport à l'isoprène, jusqu'à des taux de transformation qui dépassent 97 % comme le montre la figure 11 présentée dans la partie expérimentale.

Les résultats d'une série d'expériences à 30°C, avec des concentrations différentes de chlorure d'aluminium, sont rassemblés dans le tableau XIV.

...

- TABLEAU XIV -

Condensation diénique isoprène - acrylate de méthyle
Influence du chlorure d'aluminium sur la vitesse

T = 30°C

$[AlCl_3] \times 10^2$ mol.l^{-1}	acrylate de méthyle mol.l^{-1}	isoprène initial mol.l^{-1}	$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	$k_2 \times 10^3$ mol^{-1}.l.mn^{-1}	Sélectivité %
0,64	10,2	0,74	0,39	0,39	97,5
1,62	10,4	0,53	1,41	1,35	96,0
3,10	10,4	0,54	3,52	3,39	93,5
4,35	10,4	0,50	5,2	5,0	92,5
5,92	10,6	0,62	7,4	6,9	94,0

A partir des valeurs de la constante d'ordre un par rapport à l'isoprène, on calcule celles de la constante d'ordre deux en divisant par la concentration d'acrylate. Portées dans un graphique en fonction de la concentration de catalyseur, elles se placent sur une droite qui traduit l'ordre un par rapport à ce dernier. Comme dans le cas de l'acrylonitrile cependant, le point de vitesse nulle déterminé par extrapolation de la droite précédente sur l'axe des abscisses n'est pas exactement l'origine des coordonnées mais correspond à une faible concentration de chlorure d'aluminium, de $0,5.10^{-2}$ mole par litre environ.

A titre de contre-épreuve concernant la formation éventuelle d'un complexe entre l'adduit et le chlorure d'aluminium, une expérience a été faite avec une grande concentration de chlorure d'aluminium (0,247 mole par litre) à 0°C, la concentration d'acrylate de méthyle étant de 10,55 moles par litre et celle d'isoprène de 0,71 mole par litre. L'inexistence en quantité décelable du complexe envisagé est confirmée par le fait que l'ordre un par rapport à l'isoprène est respecté depuis le début de la réaction jusqu'à 80 % de la transformation; en outre, la constante d'ordre trois obtenue en divisant la constante d'ordre un par les concentrations d'acrylate et de chlorure d'aluminium s'établit à 0,011 mol^{-2}.l^2.mn^{-1}, valeur très voisine de celle que l'on trouve à faible

concentration de catalyseur, comme on peut le voir ci-après.

L'influence de la température sur la vitesse de réaction a été précisée en déterminant les constantes à diverses températures entre 0 et 50°C. Les résultats du tableau XV portant sur la constante d'ordre trois permettent de calculer une énergie d'activation expérimentale de 11,7 kilocalories par mole.

- TABLEAU XV -

Condensation diénique isoprène-acrylate de méthyle
Influence de la température sur la vitesse
$0{,}42\ mol.l^{-1} < [isoprène] < 0{,}56\ mol.l^{-1}$

Température °C	Acrylate $mol.l^{-1}$	$[AlCl_3] \times 10^2$ $mol.l^{-1}$	$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	k_3 $mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$
0	10,9	2,81	0,38	0,0125
22,1	10,5	2,72	1,88	0,066
30,0	(a)	2,70	2,99	0,106
40,0	10,3	2,68	5,48	0,198
50,2	10,2	2,65	7,6	0,281

(a) d'après les résultats du tableau XIV.

Le partage de l'adduit entre les deux isomères para et méta a été examiné succinctement. A 30°C, en présence de diverses concentrations de catalyseur, les résultats sont les suivants :

$[AlCl_3] \times 10^2$	0,64	3,10	5,92
méta %	4,7	3,2	4,8
para %	95,3	96,8	95,2

Comme dans le cas du système isoprène-acrylonitrile, il apparaît que

la réaction catalytique est beaucoup plus sélective en dérivé para que la réaction thermique (tableau IV). La répartition trouvée ne montre pas de tendance nette à varier avec la concentration de catalyseur, au-delà des fluctuations d'origine expérimentale. Un essai à 0°C, en présence de 0,247 mole de chlorure d'aluminium a donné 1,4 % d'isomère méta contre 98,6 % de para; il est probable que cette variation résulte de la différence de température avec les essais précédents mais, sur cette seule comparaison, on ne peut rejeter l'hypothèse qu'elle soit due à la présence du catalyseur en concentration relativement très grande.

Enfin, une série d'essais effectués à 30°C, en présence de chlorure d'aluminium, avec le méthacrylate de méthyle montre que le comportement cinétique de ce dernier est analogue à celui de l'acrylate. Les résultats du tableau XVI traduisent l'ordre un par rapport au catalyseur et on peut noter que le méthacrylate réagit environ 10 fois moins vite que l'acrylate, dans les mêmes conditions

- TABLEAU XVI -

Condensation diénique isoprène - méthacrylate de méthyle
méthacrylate de méthyle (solvant) : 9 $mol.l^{-1}$ environ
isoprène initial : 0,4 $mol.l^{-1}$ T = 30°C

$[AlCl_3] \times 10^2$ $mol.l^{-1}$	5,92	10,6	15,7	21,0	27,7
$k_1 \times 10^2$ mn^{-1}	0,67	1,21	1,83	2,38	3,26
$k_2 \times 10^3$ $mol^{-1}.l.mn^{-1}$	0,75	1,35	2,04	2,66	3,64

5 - DISCUSSION DES RESULTATS.

La cinétique formelle de la réaction thermique de condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylonitrile a été établie avec et sans solvant. La réaction est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs; sa vitesse est

sensible à la nature du milieu réactionnel, mais faiblement et la constante de vitesse se situe, à un facteur 2 près, à 2.10^{-3} $mole^{-1}.l.mn^{-1}$ environ à 120°C. L'énergie d'activation expérimentale, établie dans l'acrylonitrile est de 19,0 kilocalories par mole.

L'étude a été étendue au système isoprène - acrylate de méthyle dont la réaction a qualitativement les mêmes caractéristiques que la précédente. La constante de vitesse est en outre très voisine, ainsi que l'énergie d'activation qui est de 18,0 kilocalories par mole dans l'acrylate comme milieu réactionnel.

Si l'on calcule le facteur de fréquence de l'équation d'ARRHENIUS, on trouve dans l'ordre, pour les deux réactions précédentes, $1,4.10^{9}$ et $4,4.10^{8}$ $mole^{-1}.cm^{3}.s^{-1}$, c'est-à-dire des valeurs notoirement faibles au regard de la théorie classique des collisions mais qui sont comparables à celles d'autr réactions analogues (4). Il y correspond des entropies d'activation fortement négatives, de l'ordre de - 20 calories par degré pour l'état de référence 1 mol par cm^{3}, qui peuvent être considérées comme traduisant la forte organisation imposée au complexe activé par le cycle en formation.

L'étude cinétique de la condensation entre l'isoprène et l'acrylonitrile activée par le chlorure d'aluminium a présenté plus de difficultés que l'étude de la réaction thermique. On a pu mettre en évidence un ordre un par rapport au chlorure d'aluminium et à l'isoprène mais seulement dans des conditions opératoires très particulières. C'est pourquoi on se propose dans ce qui suit de donner une interprétation générale de la cinétique de cette condensation.

D'autre part, après avoir comparé entre eux les différents systèmes catalytiques envisagés on établira un parallèle entre les résultats concernant la répartition des isomères dans l'adduit et ceux de la littérature.

5-1. Interprétation des résultats cinétiques de la réaction catalytique.

5-11. Interprétation des résultats cinétiques préliminaires.

Malgré la simplicité des moyens expérimentaux utilisés, l'étude cinétique préliminaire permet de faire ressortir plusieurs faits significatifs. Le premier est que, à faible concentration de chlorure d'aluminium par rapport à l'adduit potentiel, la réaction se déroule selon l'ordre un par rapport à

l'isoprène utilisé par défaut et, également, suivant l'ordre un par rapport au catalyseur.

Cependant, tant que la concentration en adduit formé n'est pas égale au moins à celle du chlorure d'aluminium mis en oeuvre, la constante de vitesse calculée avec l'hypothèse de l'ordre un diminue et les expériences faites en présence d'adduit ajouté initialement confirment que c'est l'apparition de ce dernier qui est responsable de cette variation.

Il ressort donc que l'adduit se combine au chlorure d'aluminium pour former un composé qui exerce encore une action catalytique mais plus faible que celle du chlorure d'aluminium en solution dans l'acrylonitrile. La constante de vitesse mesurée en fin de réaction est donc la constante catalytique de ce complexe, tandis qu'au début on observe l'action composite du catalyseur initial et de sa combinaison avec le méthylcyanocyclohexène.

5-12. Equation de vitesse de la condensation diénique isoprène - acrylonitrile catalysée par le chlorure d'aluminium.

Les résultats expérimentaux utilisés pour la détermination de cette équation de vitesse sont ceux obtenus entre 0 et 40°C dans des conditions telles que la constante de vitesse d'ordre un par rapport à l'isoprène diminue de façon sensible jusqu'à des avancements élevés et ne devient stable qu'en fin de réaction (figure 5).

Pour l'interprétation, on a admis comme le suggère ce qui précède, que deux actions catalytiques se manifestent simultanément : celle du chlorure d'aluminium initialement libre et celle du complexe adduit - chlorure d'aluminium qui se développe à mesure que la réaction progresse. Si le complexe résulte de la combinaison de m molécules de chlorure d'aluminium et n molécules de méthylcyanocyclohexène :

$$m\ AlCL_3 + n\ CH_3 - C_6H_8 - CN \longrightarrow \text{complexe}$$

on peut proposer comme équation de vitesse :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (i-x)(c-\frac{mx}{n}) + k_2' (i-x)\frac{x}{n} \qquad [14]$$

Dans cette équation, i et c sont, dans l'ordre, les concentrations initiales d'isoprène et de chlorure d'aluminium, x la concentration d'isoprène transformé au temps quelconque t . Enfin k_2 et k_2' sont les constantes de

vitesse d'ordre deux correspondant aux réactions catalysées respectivement par le chlorure d'aluminium et par le complexe; ce sont en réalité des constantes d'ordre trois dégénérées qui renferment en facteur la concentration de l'acrylonitrile utilisé en grand excès.

L'équation ainsi écrite repose sur l'hypothèse que la formation du complexe entre l'adduit et le chlorure d'aluminium est complète et rapide comparée à la réaction étudiée. On peut encore noter à ce propos que si le chlorure d'aluminium était initialement engagé en totalité avec l'acrylonitrile dans un autre complexe, ce dernier n'apparaîtrait pas cinétiquement, pour autant que l'acrylonitrile en soit déplacé quantitativement par le méthylcyanocyclohexène.

L'équation de vitesse peut être transcrite sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = (i - x)\left[k_2 c - (k_2 \frac{n}{m} - \frac{k'_2}{n})\, x\right] \qquad [15]$$

qui met en lumière que le comportement cinétique de la réaction est régi par la constante de vitesse k_2 et par la constante composite $k''_2 = k_2 \frac{m}{n} - \frac{k'_2}{n}$, de sorte que l'analyse cinétique ne permet pas, sur cette base, de fixer la composition stoechiométrique du complexe, c'est-à-dire les valeurs de m et de n. En réalité, l'équation précédente n'est valable que dans la mesure où le chlorure d'aluminium n'est pas engagé en totalité dans le complexe, ce qui se traduit par $c - \frac{mx}{n} > 0$, soit $x < c \frac{n}{m}$. Au delà de cette valeur de x, la réaction est purement d'ordre un, avec $k'_2\, c/n$ comme constante de vitesse d'ordre un apparent. La valeur de x pour laquelle la réaction devient d'ordre un permet donc, connaissant c, de déterminer la valeur du rapport n/m.

La figure 5 représente les résultats de deux expériences faites à partir de $i = 1$ mole par litre d'isoprène et de $c = 0{,}8$ mole par litre environ de chlorure d'aluminium, dans les coordonnées de l'ordre un $\left(\log (i - x) = f(t)\right)$. Il apparaît immédiatement que la réaction est d'ordre un pour une concentration d'isoprène inférieure à 0,2 mole par litre environ, soit $x = 0{,}8$. Il en résulte que $n/m = 1$, ce qui confirme les résultats de l'étude préliminaire.

Compte tenu de la conclusion précédente, l'intégration de l'équation de vitesse donne :

$$t = \frac{1}{k''_2 i - k_2 c}\left[\ln \frac{i - x}{k_2 c - k''_2 x} - \ln \frac{i}{k_2 c}\right] \quad \text{pour} \quad x < c \qquad [16]$$

et

$$t = \frac{1}{k''_2 i - k_2 c} \ln \frac{nk_2 (i - c)}{k'_2 i} + \frac{n}{k'_2 c} \ln \frac{i - c}{i - x} \quad \text{pour} \quad x > c \qquad [17]$$

la constante composite k''_2 étant alors égale à $k_2 - k'_2/n$.

Connaissant expérimentalement i, c, x et t, on peut par exemple déterminer k'_2/n sur la partie finale de la courbe $x = f(t)$ puis, en se reportant sur la partie initiale, obtenir l'autre constante k_2 . Pour plus de précision et de certitude, on a préféré opérer par un calcul de régression non linéaire, selon la méthode exposée dans la partie expérimentale; les calculs nécessaires ont été effectués sur ordinateur. Inversement, une fois les constantes de vitesse obtenues, on a calculé les courbes théoriques de la figure 8; les points expérimentaux qui sont portés dans la même figure se placent d'une manière remarquablement précise sur les courbes calculées.

Les valeurs des constantes de vitesse d'ordre deux k_2 et k'_2/n ainsi que celles des constantes d'ordre trois k_3 et k'_3/n, obtenues en divisant les précédentes par les concentrations correspondantes d'acrylonitrile, sont données dans le tableau XVII; pour confirmation, certaines valeurs, déterminées de diverses autres manières, sont également indiquées.

La cohérence de tous les résultats justifie les hypothèses faites sur la cinétique de la réaction. L'application de l'équation d'ARRHENIUS aux constantes k_3 et k'_3/n du tableau XVII permet un contrôle supplémentaire; l'équation est très bien vérifiée, les énergies d'activation expérimentales déterminées par la méthode des moindres carrés étant respectivement de 16,0 et de 15,2 kilocalories par mole. A l'erreur expérimentale près, ces résultats s'accordent avec la valeur obtenue au cours de l'étude préliminaire sur les constantes de vitesse brutes.

Comme on l'a vu précédemment, en confirmation de cette interprétation, une expérimentation complémentaire a permis de conclure par application de méthodes physiques à l'existence de complexes 2-2 ou 3-3 entre le chlorure d'aluminium et l'adduit. Par contre on n'a pu déceler, par chromatographie en phase gazeuse, des complexes mettant en jeu l'acrylonitrile et de stabilité comparable avec ceux obtenus à partir du méthylcyanocyclohexène. On remarque cependant que

- TABLEAU XVII -

Constantes de vitesse de la réaction catalysée par le chlorure d'aluminium et de la réaction catalysée par le complexe méthylcyanocyclohexène-chlorure d'aluminium

T °C	Acrylonitrile (a) $mol.l^{-1}$	Isoprène (a) $mol.l^{-1}$	$AlCl_3$ (a) $mol.l^{-1}$	$k_2 \times 10^3$ $mol.^{-1}l.mn^{-1}$	$k_3 \times 10^4$ $mol.^{-2}l^2.mn^{-1}$	$\frac{k'_2}{n} \times 10^3$ $mol.^{-1}l.mn^{-1}$	$\frac{k'_3}{n} \times 10^4$ $mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$	Sélectivité %
0	13,8	0,90	0,68	0,93	0,67	0,73	0,53(0,54) (b)	97
0	13,4	1,05	0,85	0,99	0,74	0,76	0,57(0,57) (b)	100
13,4	13,6	0,85	0,67	-	-	-	- (2,0) (b)	97
13,4	13,4	0,85	0,87	3,93	2,93	2,75	2,05	96
20	13,1	1,04	0,82	7,6	5,8 (c)	4,9	3,74(3,82) (b)	-
20	13,0	0,99	0,92	7,95	6,1 (c)	5,1	3,89	-
30	12,9	1,04	0,81	18,1	14,1 (d,e)	11,9	9,2(9,3) (b,e)	90
40,4	12,8	0,95	0,75	42,2	33,0	27,6	21,6(21,9) (b)	94

(a) à T°C

(b) à partir de k_1 mesuré en fin de réaction ($k'_3/n = k_1 / [\text{acrylonitrile}] [AlCl_3 - \text{adduit}]$)

(c) comparer à $k_3 = k_1 / [AlCl_3] [\text{acrylonitrile}] = 6,45.10^{-3}/0,82 \times 14,2 = 5,5.10^{-4}$ $mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$ dans une expérience avec excès de chlorure d'aluminium (isoprène : 0,214 $mol.l^{-1}$)

(d) même remarque que (c) : $k_3 = 1,9.10^{-2}/0,92 \times 14,1 = 14,7.10^{-4}$ $mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$ (isoprène : 0,174 $mol.l^{-1}$)

(e) comparer à $k_3 = 15,5.10^{-4}.mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$ (figure 3) et à $k'_3/n = 8,4.10^{-4}.mol^{-2}.l^2.mn^{-1}$ (tableau VIII)

l'apparition du complexe catalytique avec l'adduit qui est relativement lente lorsqu'on part de ses constituants (tableau IX), est au contraire rapide lors de la réaction comme le montre l'excellente concordance entre cinétique calculée et cinétique expérimentale (figure 8). Si l'expérimentation complémentaire indique que des complexes sont effectivement susceptibles de se former, elle ne permet pas de conclure qu'ils soient identiques à celui que permet de déceler l'étude cinétique.

5-2. Comparaison entre les différents systèmes catalytiques.

On sait par la littérature (28)(29)(30)(31)(32) que les acides de LEWIS sont susceptibles de former des complexes avec les nitriles et les esters. Les liaisons s'établissent entre l'atome d'azote ou d'oxygène et l'atome d'aluminium. Le produit final de la condensation comportant les mêmes groupements fonctionnels que les diénophiles, on pouvait s'attendre à une formation compétitive de complexes chlorure d'aluminium-diénophile et chlorure d'aluminium-adduit.

Tous les essais cinétiques ayant été réalisés en utilisant le diénophile comme solvant, la formation préférentielle du complexe diénophile-catalyseur est très favorisée a priori. C'est probablement ce qu'on observe lorsque le tétrachlorure de titane est utilisé pour activer la condensation entre l'isoprène et l'acrylonitrile. Dans ce cas le produit de la réaction ne semble pas, en effet, jouer le rôle d'inhibiteur, et en confirmation la chromatographie en phase gazeuse n'a pas permis de déceler un complexe catalyseur-adduit.

Par contre, l'étude cinétique de cette même synthèse diénique activée par le chlorure d'aluminium a mis en évidence une diminution de la vitesse du fait que le méthylcyanocyclohexène se combine au catalyseur plus fortement que l'acrylonitrile lui-même. On comprend très bien que dans des cas très particuliers (très faible concentration en catalyseur, par exemple) on ait pu observer un ordre un très bien vérifié par rapport à l'isoprène et par rapport au chlorure d'aluminium (en fait par rapport au complexe catalytique chlorure aluminium-adduit).

Lors de la condensation entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle, le chlorure d'aluminium n'a été utilisé qu'en très faible quantité en raison de sa très grande activité, mais on a pu se rendre compte à partir d'un essai effectué à basse température avec une concentration plus élevée en catalyseur que le

complexe adduit-chlorure d'aluminium n'était pas sensible cinétiquement, soit que son activité catalytique est pratiquement identique à celle du chlorure d'aluminium, soit qu'il est moins favorisé que son homologue diénophile-chlorure d'aluminium. On parvient à la même conclusion en remplaçant l'acrylate de méthyle par le méthacrylate de méthyle.

Parmi tous les adduits, le méthylcyanocyclohexène a donc été le seul à montrer une affinité très grande vis-à-vis du chlorure d'aluminium. Toutefois ce comportement particulier n'a pu être expliqué.

5-3. Répartition des isomères dans l'adduit.

Ainsi qu'on l'a signalé dans la partie bibliographique, NAZAROV et coll. (20) ont noté une variation importante de la proportion des isomères "méta" et "para" en fonction de la température. Pour la réaction thermique avec l'isoprène et l'acrylate de méthyle, les rapports para/méta sont respectivement 5,4, 3,8, 2 et 1,4 aux températures de 20, 120, 200 et 400°C. En opérant avec le même couple de réactifs et dans le même intervalle de température, H. E. HENNIS (22) a trouvé un rapport constant et égal à 2,3. Les résultats exposés dans la partie expérimentale viennent confirmer ceux de H. E. HENNIS.

Pour expliquer les résultats de NAZAROV et coll., H. E. HENNIS a tenté de mettre en évidence un équilibre entre les deux formes méta et para qui s'établirait plus ou moins vite suivant la température à laquelle le produit est soumis, mais cette tentative s'est révélée infructueuse. Le dosage des isomères a été effectué par spectrographie infrarouge ou par chromatographie en phase gazeuse dans le présent travail et dans celui de H. E. HENNIS. NAZAROV et coll. ont, de leur côté, utilisé une méthode chimique compliquée dont l'aboutissement est la séparation des sels de baryum des acides isophtalique et téréphtalique.

Toutefois, s'il semble que pour le système isoprène-acrylate de méthyle le rapport des isomères dans l'adduit ne varie pas en fonction de la température, il n'est pas exclu que pour d'autres couples de réactifs cette variation se manifeste de façon sensible. A ce titre on a vu que pour la condensation entre l'isoprène et l'acrylonitrile, le rapport para/méta augmente de 2,5 à 3,6 lorsque la température diminue de 120 à 20°C. Cette évolution s'effectue dans le sens observé par NAZAROV et ses collaborateurs.

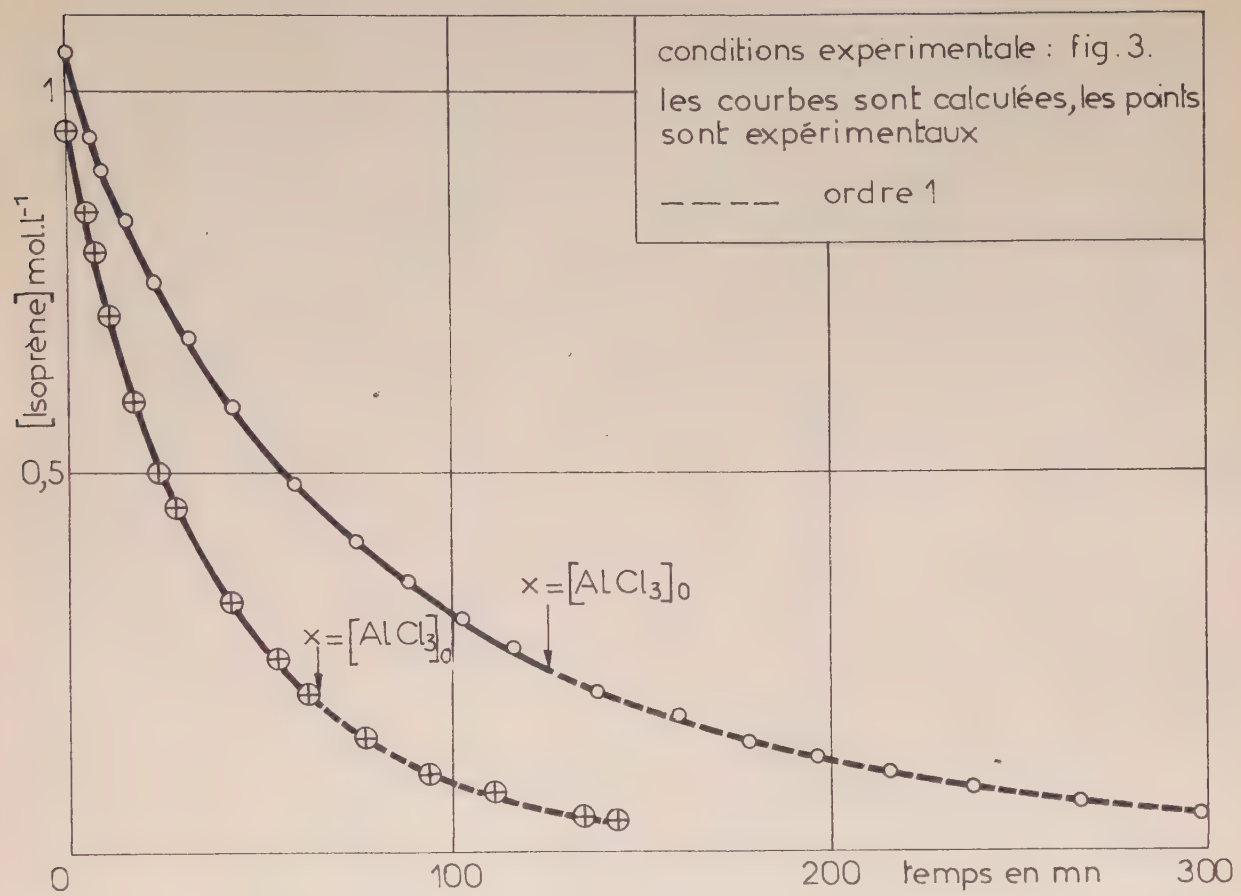


FIGURE 8

Ordre par rapport à l'isoprène et au chlorure d'aluminium

Les essais avec catalyseur ont confirmé les résultats obtenus par LUTZ et BAILEY (23) : l'adduit se compose presque exclusivement de l'isomère para. Si l'on admet avec WOODWARD et KATZ (34) que lors de leur approche le diène et le diénophile sont dans des plans parallèles, on conçoit que la formation de l'isomère para soit prédominante par rapport à celle de l'isomère méta en raison de la contrainte stérique due au groupement méthyl de l'isoprène et au substituant du diénophile. NAZAROV et coll (20) ont confirmé cette hypothèse en montrant que pour des réactions thermiques entre l'isoprène et l'acrylate, le méthacrylate et l'α-isopropylacrylate la proportion d'isomère para augmente en même temps que le volume du substituant sur le carbone α du diénophile. Il n'est donc pas étonnant de constater la formation presque exclusive de l'isomère para lorsque la synthèse diénique est effectuée en présence de catalyseur, étant donné l'augmentation importante de la contrainte stérique occasionnée par la fixation du catalyseur sur le groupement carbonyle ou nitrile des acrylates ou de l'acrylonitrile.

PARTIE EXPERIMENTALE

REACTIFS ET SOLVANTS.

Au cours de l'étude de la réaction thermique les réactifs et solvant ont été utilisés dans presque tous les cas sous leur forme commerciale. L'acrylonitrile, l'acrylate de méthyle, la pyridine, le toluène, l'octane-n et le benzonitrile sont des produits SERLABO, PROLABO et EASTMAN KODAK dont la pureté supérieure à 99 % a été contrôlée par analyse chromatographique en phase vapeur. On a vérifié au moyen de la même méthode que l'octane SERLABO utilisé était le mélange de 60 % d'octane normal et de 40 % d'isooctanes. L'isoprène provenant d'une fabrication en unité pilote par le procédé de l'Institut Français du Pétrole, a une pureté supérieure à 99 %. L'acide acétique anhydre est obtenu par distillation azéotropique de la solution du commerce en présence de benzène.

Pour la première partie de l'étude préliminaire de la réaction catalytique (chapitres 4-21 et 4-22), les réactifs et la méthode expérimentale ont été les mêmes que lors de l'étude de la réaction thermique. Toutefois, l'acrylonitrile a été séché sur potasse, puis distillé sous atmosphère d'azote en présence d'hydroquinone ou de tournure de cuivre comme inhibiteurs de polymérisation et enfin conservé à l'abri de l'air. Le chlorure d'aluminium fourni par MERCK est garanti anhydre et à 97 % de pureté minimum. Afin d'éviter sa destruction par l'eau, tout contact avec l'humidité de l'air a été réduit le plus possible lors des manipulations. Le tétrachlorure de titane est un produit qualité "pure" PROLABO et il a été traité de la même façon.

Après avoir mis en évidence l'influence de l'eau, on a essayé de rendre les réactifs aussi anhydres que possible. L'isoprène et les acrylates ont été déshydratés sur hydrure de calcium puis distillés comme l'acrylonitrile. Dans le cas des acrylates qui se polymérisent très facilement, on a utilisé un remplissage en cuivre pour la colonne à distiller.

PREPARATION DES SOLUTIONS.

Les mélanges réactionnels utilisés pour l'étude de la réaction thermique ont été stabilisés avec de petites quantités d'hydroquinone (0,04 à 0,4 %) afin d'éviter toute polymérisation radicalaire.

En réaction catalytique l'isoprène et l'acrylonitrile sont stabilisés par 50 ppm d'hydroquinone et les acrylates par 75 ppm de p.t.butylcatéchol. Au-delà de ces teneurs ces composés risquent en effet de géner l'action des catalyseurs. De même, pour éviter au départ la polymérisation et les réactions d'alkylation de l'isoprène en présence de catalyseur, le mélange réactionnel est constitué par adjonction de la dioléfine à une solution de catalyseur dans le philodiène.

Dans la série d'expériences sur l'influence de l'eau, on prépare deux volumes égaux de solution d'eau et de chlorure d'aluminium dans l'acrylonitrile (5 cm^3) et on obtient le mélange réactionnel en ajoutant la première solution à la seconde.

Dans la suite de l'étude catalytique on a cherché à opérer dans des conditions aussi anhydres que possible. On prépare les mélanges réactionnels dans l'ordre déjà indiqué mais, contrairement aux essais préliminaires (chap. 4-21 et 4-22), en effectuant cette fois toutes les manipulations dans une boite à gants, en atmosphère d'azote et en présence d'anhydride phosphorique comme dessséchant. Pour la même raison, le dilatomètre et les récipients contenant les solutions sont obturés à l'aide de capsules auto-étanches en caoutchouc.

METHODES DE DOSAGE.

Méthode dilatométrique.

Le réacteur est composé d'une ampoule de 15 cm^3 en verre épais surmontée d'un capillaire d'environ 30 cm de longueur. Le diamètre du capillaire est calculé de sorte que le niveau du mélange réactionnel varie notablement au cours de la réaction, la dénivellation est en général de l'ordre de 15 cm. Le dilatomètre est scellé à 20°C pour des réactions s'effectuant à haute température et simplement fermé à l'aide d'une capsule auto-étanche lorsque la température de réaction n'est pas trop élevée. Le volume de solution introduit à 20°C est tel que le liquide se dilatant, le niveau se stabilise à quelques centimètres du haut du tube pour la température de réaction envisagée. La température du bain thermostatique est réglée à 0,2°C près.

Les figures 9, 10 et 11 donnent trois illustrations de l'application de la méthode de GUGGENHEIM au cas de la condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylonitrile en absence et en présence de chlorure d'aluminium, et de la condensation diénique entre l'isoprène et l'acrylate de méthyle catalysée par le chlorure d'aluminium.

Lors des essais en milieu solvant, le dilatomètre est constitué d'une ampoule de 50 cm^3 surmontée d'un capillaire de 1,2 mm de diamètre. Le bain thermostatique subissant des fluctuations de température de $\pm$ 0,2°C, il s'ensuit dans le dilatomètre des variations de niveau relativement importantes que l'on corrige par comparaison avec un dilatomètre témoin identique au premier mais ne renfermant que le solvant et le réactif en excès.

On note toutefois que si le niveau au temps $t = \infty$ peut être connu avec assez de précision, il n'en est pas de même du niveau au temps initial en raison de la mise en température du réacteur qui nécessite 3 à 5 minutes. Or, pour mener à bien l'étude cinétique de la réaction de condensation entre l'isoprène et l'acrylonitrile catalysée par le chlorure d'aluminium, il était nécessaire de pouvoir observer le déroulement de cette réaction dans sa totalité. Les mélanges réactionnels sont alors constitués directement dans le dilatomètre, par injection à l'aide de seringues des solutions préalablement amenées à la température de l'essai, de sorte que l'on connaît avec une bonne précision l'instant initial et l'élongation correspondante dans le capillaire. De plus, comme la quantité d'isoprène est pesée au mg près et que le volume initial du mélange réactionnel est également connu, on peut faire correspondre à chaque valeur de l'élongation une valeur de la concentration en isoprène.

Méthode chromatographique.

La chromatographie en phase gazeuse a permis de déterminer le rendement, l'avancement ou la sélectivité de la réaction. Ce n'est que pour déterminer l'ordre par rapport à l'acrylonitrile dans la pyridine et par rapport à l'acrylate de méthyle dans l'isoprène que l'on a utilisé cette méthode à des fins d'étude cinétique (figure 12).

Dans les mélanges adduit-chlorure d'aluminium, l'adduit non complexé est dosé sur une colonne de silicone. Pour la mesure des rendements et des sélectivités de la réaction catalytique, les dosages de l'adduit sont effectués après destruction du complexe et du chlorure d'aluminium excédentaire par un grand excès d'eau.

On a opéré avec un appareil JOBIN et YVON type "Bretagne" à catharomètre dans les conditions suivantes :

Colonne de silicone :

longueur : 4 m — diamètre intérieur : 4 mm
support : chromosorb 30 à 60 mesh
phase stationnaire : silicone 30 g pour 100 g de support
gaz vecteur : hélium — débit : 3 litres à l'heure
température : 180°C

Colonne de Carbowax :

Longueur : 4 m — diamètre intérieur : 4 mm
support : chromosorb 30 à 60 mesh
phase stationnaire : Carbowax 20 g pour 100 g de support
gaz vecteur : hélium — débit : 3 litres à l'heure
température : 100°C

Le dosage des isomères dans l'adduit a été effectué par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire dans les laboratoires d'analyse de l'Institut Français du Pétrole.

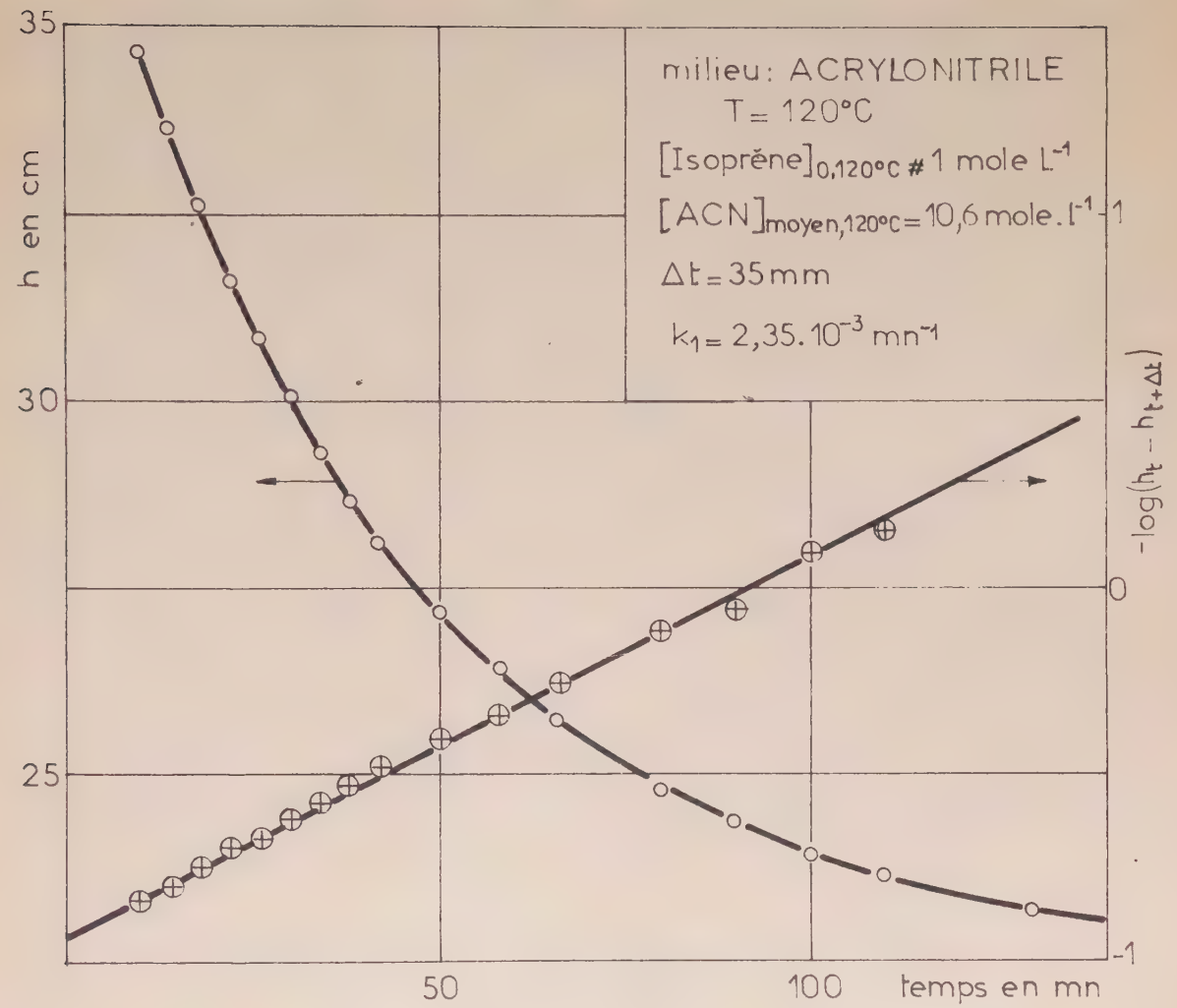


FIGURE 9

Détermination de l'ordre par rapport à l'isoprène

par la méthode dilatométrique

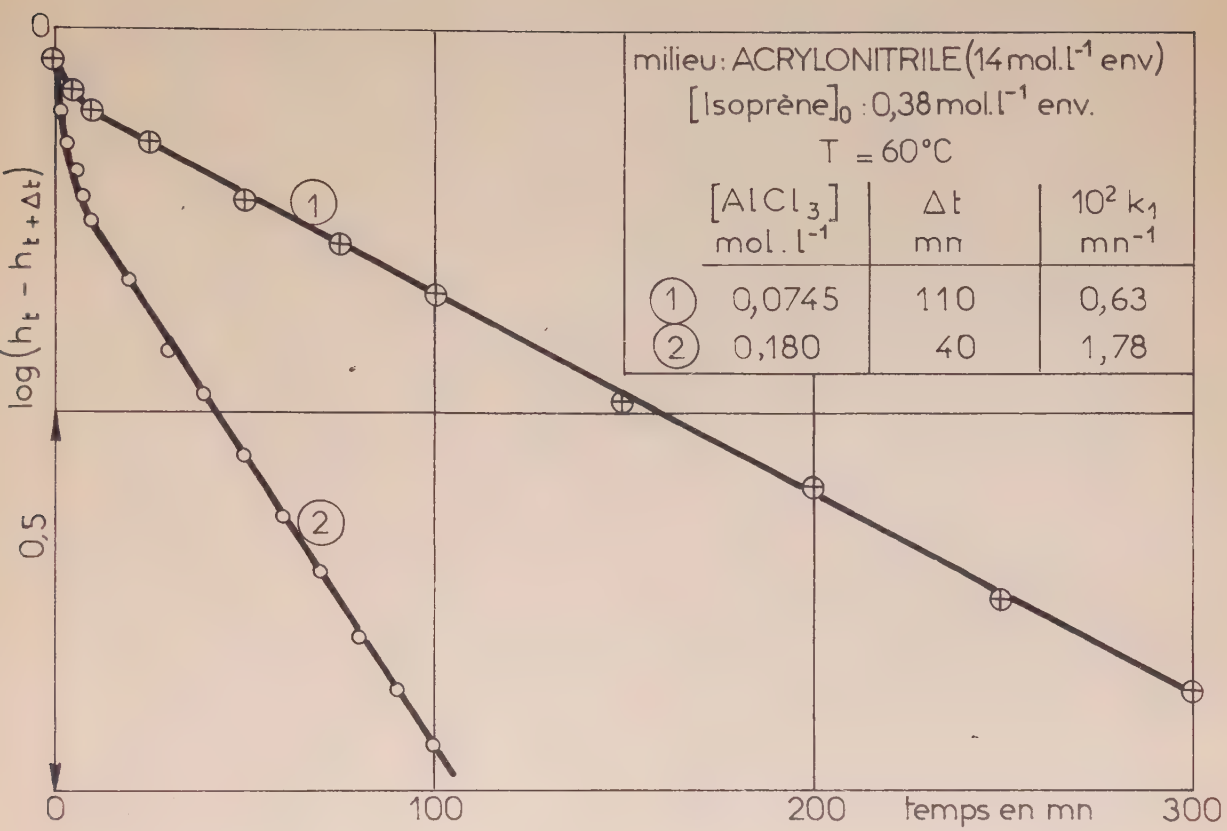


FIGURE 10

Ordre par rapport à l'isoprène

(Les concentrations sont données à 20°C)

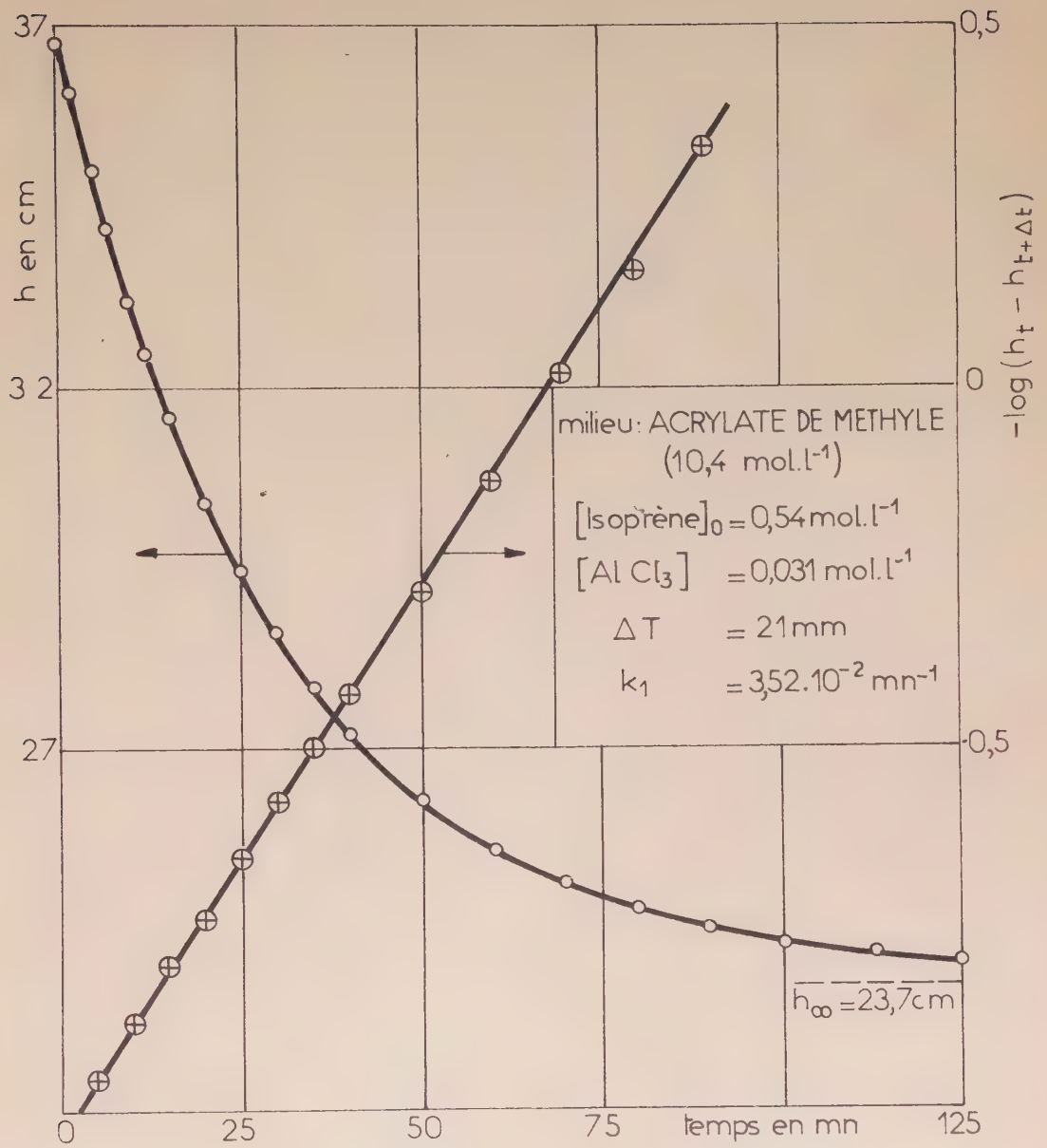


FIGURE 11

Ordre par rapport à l'isoprène

(Les concentrations sont données à 30°C)

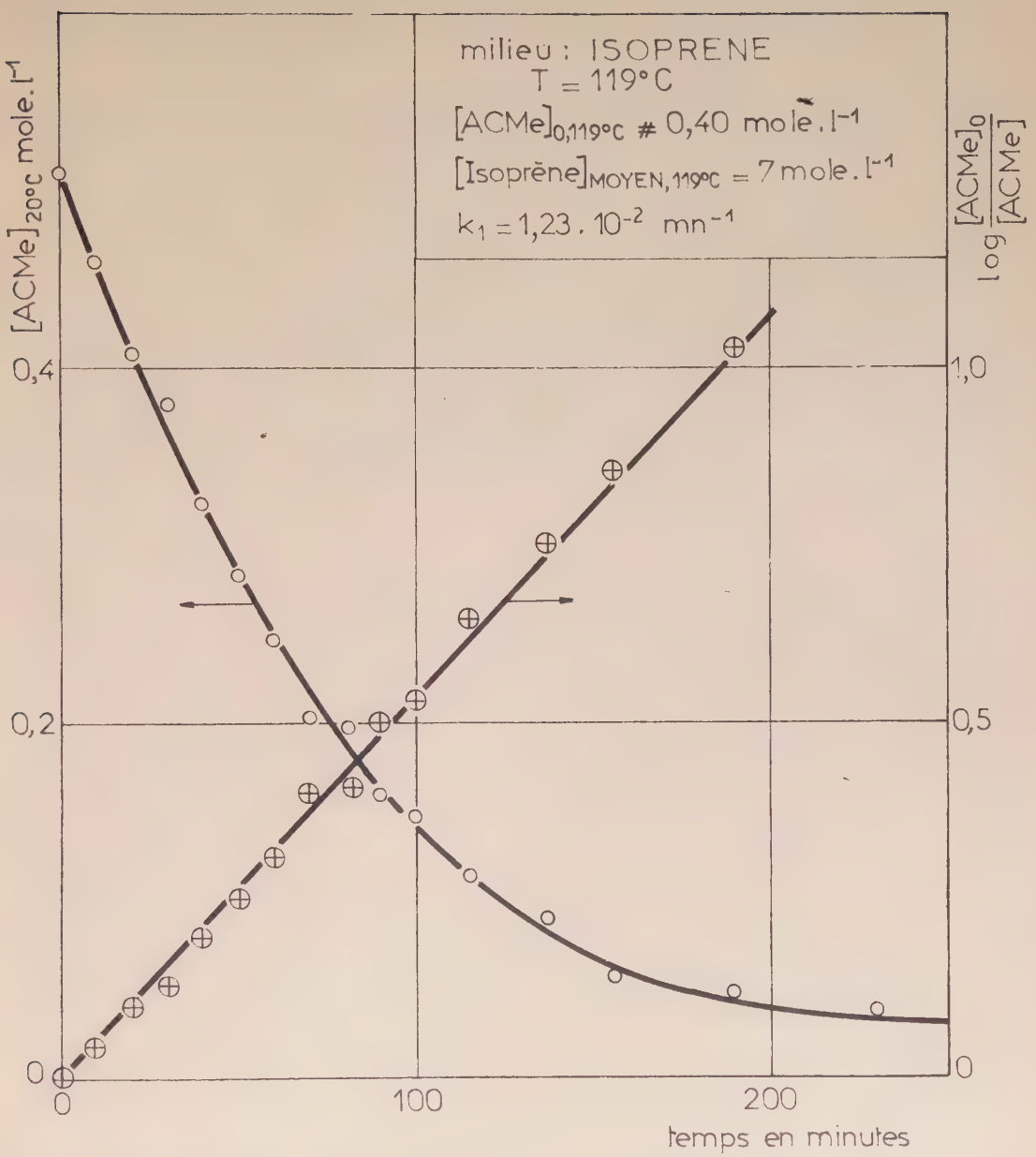


FIGURE 12

Détermination de l'ordre par rapport à l'acrylate de méthyle par chromatographie gazeuse

Méthode chimique.

Cette méthode a été utilisée pour déterminer l'ordre par rapport à l'acrylonitrile dans un excès d'isoprène; elle permet de doser les doubles liaisons en α du groupement les activant : RCH = CRX où X représente - C ≡ N, - COOH, - COONa, - COOR', - $CONH_2$, - COH, - COR'.

Principe : On ajoute à l'échantillon du sulfite de sodium et de l'acide sulfurique. Dans la zone de pH ainsi obtenu on peut considérer que le bisulfite s'additionne à la double liaison selon la réaction :

$$NaHSO_3 + CH_2 = CH - X \longrightarrow NaO_3S - CH_2 - CH_2 - X$$

Ce dernier composé libère de la soude par hydrolyse. Si l'on dose l'acide restant, la comparaison avec un essai à blanc permet d'évaluer la concentration en composé insaturé. L'indicateur de dosage est le jaune d'alizarine R-xylène-cyanol F ; dans ces conditions, le sulfite est neutre et peut être utilisé en excès. Lors des essais effectués au laboratoire on a utilisé comme indicateur le bleu de thymol dont la zone de virage est la même que celle du jaune d'alizarine R-xylène-cyanol F.

Méthode cryoscopique.

L'étude cryoscopique de la formation du complexe entre le chlorure d'aluminium et le méthylcyanocyclohexène dans le nitrobenzène a fait l'objet des mêmes précautions que celles prises lors de l'étude cinétique pour opérer dans les conditions les plus anhydres possibles. Les déterminations de l'abaissement du point de fusion ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec sur des mélanges en proportions variables de deux solutions de même concentration, soit 0,090 $mol.l^{-1}$ en méthylcyanocyclohexène et en chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène. Le chlorure d'aluminium fait partie du même lot que celui utilisé lors de l'étude cinétique de la réaction catalytique. Le méthylcyanocyclohexène a été séché sur chlorure de calcium anhydre et distillé sous atmosphère d'azote sec. Le nitrobenzène a été lavé avec une solution diluée d'acide sulfurique afin d'éliminer les composés azotés qu'il contient à l'état de traces, puis séché sur chlorure de calcium anhydre et enfin distillé sous atmosphère d'azote. L'abaissement du point de fusion a été mesuré au moyen d'un thermomètre BECKMANN au 1/100.

CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE k_2 ET k'_2/n.

Aux concentrations d'adduit formé x inférieures à la concentration initiale de chlorure d'aluminium c, l'équation de vitesse sous forme intégrée, donnée dans le texte peut être écrite :

$$f(x,t) = \ln(i-x) - \ln\left[k_2(c-x) + \frac{k'_2}{n}x\right] - \ln i + \ln k_2 c - k_2(i-c)t + \frac{k'_2}{n}it = 0$$

en donnant aux symboles la signification déjà précisée.

Pour déterminer les constantes k_2 et k'_2/n, on applique une méthode des moindres carrés qui revient à chercher les valeurs de ces constantes qui réduisent à son minimum la somme f_j^2 des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales $f_j = f(x_j, t_j)$ et la valeur théorique 0. Les conditions du minimum sont données par le système de deux équations non linéaires à deux inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial \sum f_j^2}{\partial k_2} = 0 \\ \dfrac{\partial \sum f_j^2}{\partial \dfrac{k'_2}{n}} = 0 \end{array} \right. \quad \text{soit} \quad \left\{ \begin{array}{l} F_1\left(k_2, \dfrac{k'_2}{n}\right) \equiv \sum f_j \left[\dfrac{x_j - c}{k_2(c - x_j) + \dfrac{k'_2}{n} x_j} + \dfrac{1}{k_2} + t_j(c - i) \right] = 0 \\ F_2\left(k_2, \dfrac{k'_2}{n}\right) \equiv \sum f_j \left[\dfrac{-x_j}{k_2(c - x_j) + \dfrac{k'_2}{n} x_j} + i t_j \right] = 0 \end{array} \right.$$

On résout ce système par la méthode de RAPHSON-NEWTON (35).

B I B L I O G R A P H I E

(1) O. DIELS et K. ALDER, Ann. Chem. 1928, 460, 98.

(2) G. MARTIN et K. HILL, Chem. Revs 1961, 61, 537.

(3) A. S. ONISHCHENKO, Diene Synthèses, Ed. Acad. Sci. MOSCOU 1963, traduction anglaise, ISRAEL 1964.

(4) G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. LACHER, J. am. chem. Soc., 1936, 58, 123.

(5) G. B. KISTIAKOWSKY, RANSOM, J. Phys. chem., 1939, 7, 725.

(6) M. KAUFMANN et A. WASSERMANN, J. chem. Soc. 1939, 870.

(7) A. WASSERMANN, J. chem. Soc., 1946, 1089.

(8) A. WASSERMANN, J. chem. Soc., 1942, 623.

(9) A. WASSERMANN, J. chem. Soc., 1942, 618.

(10) J. SAUER, D. LONG, MIELERT, Angew. Chem. Int. Edit. 1962, 1, 268.

(11) D. CRAIG, J. J. SHIPMAN, R. FOWLER, J. am. chem. Soc., 1961, 83, 2885.

(12) A. A. PETROV, J. gen. Chem. U.S.S.R. 1948, 18, 424.

(13) K. ALDER et W. VOGT, Ann. Chem. 1949, 564, 109-129.

(14) P. YATES et P. EATON, J. am. chem. Soc., 1960, 82, 4436.

(15) G. I. FRAY et R. ROBINSON, J. am. chem. Soc., 1961, 83, 249.

(16) R. ROBINSON et G. I. FRAY, Brit. Pat., 1960, 835.840.

(17) T. INUKAI et M. KASAI, J. org. Chem., 1965, p. 3567.

(18) K. ALDER et G. STEIN, Angew. Chem., 1937, 50, 510.

(19) A. A. PETROV et N. P. SOPOV, J. gen. Chem. U.S.S.R., 1952, 22, 653.

(20) I. N. NAZAROV, Yu. A. TITOV et A. I. KUZNETSOVA, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk. 1959, 1412.

(21) Yu. A. TITOV et A. I. KUZNETSOVA, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk. 1960, 7, 1297.

(22) H. E. HENNIS, J. org. Chem. 1963, 28, 2570.

(23) E. F. LUTZ et G. H. BAILEY, J. am. chem. Soc., 1964, 86, 3899.

(24) E. A. GUGGENHEIM, Phil. Mag., 1926, 7, 538.

(25) A. H. NEYENS et J. C. JUNGERS, Bull. Soc. Chim., 1959, p. 1481 - A. H. NEYENS, Bull. Soc. Chim. 1961, p. 719.

(26) P. JOB, Ann. Chim., 1928, 9, 113.

(27) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, Hw. II, p. 1427-1430.

(28) I. P. TSUKERVANIK, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel.khim. Nauk, 1955, p. 608.

(29) A. D. GREBENYUK et I. P. TSUKERVANIK, J. gen. Chem. (U.R.S.S.), 1955, 25, 269.

(30) C. D. SCHMULBACK, J. inorg. nucl. Chem., 1964, 26, 745.

(31) R. E. VAN DYKE et H. CRAWFORD, J. am. chem. Soc., 1950, 72, 2829.

(32) E. T. HITCHCOCK et P. J. ELVING, Anal. chim. Acta, 1963, 28, 417.

(33) H. J. COERVER et C. CURRAN, J. am. chem. Soc., 1958, 80, 3522.

(34) R. B. WOODWARD et T. J. KATZ, Tétrahedron, 1959, 5, 70.

(35) F. AFTALION, D. LUMBROSO, M. HELLIN et F. COUSSEMANT, Bull. Soc. Chim.,1965,p.195

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

APPLICATION DES FONCTIONS D'ACIDITE A L'ETUDE DES REACTIONS EN MILIEU BASIQUE CONCENTRE

Vu et approuvé :
Paris, le 15 mars 1968
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie des Sciences,
Jean ROCHE